

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”**

**FACOLTÀ DI INGEGNERIA**

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLA  
PRODUZIONE**



**DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA CHIMICA, DEI  
MATERIALI E DELLA PRODUZIONE**

**XVIII CICLO (2002-2005)**

## **Sviluppo di elettroliti polimerici per celle a combustibile**

**COORDINATORE:**

**CH.MO PROF.**

**NINO GRIZZUTI**

**CANDIDATO:**

**Ing. GIUSEPPE SCHERILLO**

**Tutor:**

**CH.MO PROF.**

**GIUSEPPE MENSITIERI**

# Indice

Introduzione	1
--------------	---

## Capitolo 1

### Le celle a combustibile

1.1	Premessa	9
1.2	Modalità di funzionamento delle celle a combustibile	11
1.3	Descrizione di sistemi di generazione a celle a combustibile	15
1.4	Tipologia delle celle a combustibile	17
1.5	Celle a combustibile ad elettrolita polimerico	22
1.6	Elettrolita	25
1.7	Elettrodi	28
1.8	Assemblaggio stack	30
1.9	Termodinamica delle celle ad elettrolita polimerico	32
1.10	Efficienza di una PEM	36
1.11	Caratteristica elettrica di una PEM	39
1.12	Vantaggi dei sistemi di generazione a celle a combustibile	55
	<i>Riferimenti bibliografici</i>	58

## Capitolo 2

### Fenomeni di trasporto

2.1	Cenni teorici sui fenomeni di trasporto	59
2.2	Processo di solubilizzazione	61
2.3	Processo di adsorbimento	63
2.4	Processo di diffusione	65

2.4.1	Diffusione di sostanze a basso peso molecolare	65
2.4.2	Parametri che influenzano la diffusione	69
2.5	Processo di permeazione	70
2.5.1	Parametri che influenzano la permeabilità	75
2.6	Cenni di comportamenti non fickiani: effetti viscoelastici dei polimeri	78
	<i>Riferimenti bibliografici</i>	83

## Capitolo 3

### Modellazione dell'assorbimento

3.1	Assorbimento in polimeri vetrosi	85
3.2	Il modello di Vrentas-Vrentas	86
3.2.1	Isoterme di assorbimento	94
3.3	Modello di adsorbimento con interazioni specifiche	101
3.3.1	Il modello di Langmuir	103
3.3.2	Il modello di BET	105
3.4	Discontinuità tra l'assorbimento da vapore e da liquido	110
3.5	Conducibilità protonica in funzione dell'assorbimento	125
	<i>Riferimenti bibliografici</i>	136

## Capitolo 4

### Materiali e metodi

4.1	Membrane polimeriche per small fuel cells	137
4.2	Solfonazione del politirene sindiotattico	138
4.2.1	Solfonazione con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> fumante	142
4.2.2	Solfonazione in soluzione con acido clorosulfonico	145
4.2.2.1	Solfonazione del polimero solubilizzato	145
4.2.2.2	Solfonazione della membrana	150

4.3	La tecnica sol-gel	155
4.4	Sviluppo di membrane polimeriche interpenetrate Nafion-silice	164
4.4.1	Sviluppo di membrane Nafion-silice da recast	165
4.4.2	Sviluppo di membrane Nafion-silice direttamente da membrana	169
4.5	La realizzazione di blends polimeriche di SPEKK	175
	<i>Riferimenti bibliografici</i>	185

## **Capitolo 5**

### **Tecniche di misura sperimentale**

5.1	Premessa	187
5.2	Tecniche di spettroscopia di impedenza	188
5.3	Misura della conducibilità protonica	194
5.4	Caratterizzazione della cella	202
5.5	Assorbimento di vapor d'acqua: bilancia a molla di quarzo	207
5.6	Misure di crossover di metanolo	218
	<i>Riferimenti bibliografici</i>	223

## **Capitolo 6**

### **Analisi dei risultati sperimentali**

6.1	Caratterizzazione di membrane in polistirene sindiotattico sulfonato	225
6.2	Caratterizzazione di membrane in Nafion-silice da recast	248
6.3	Nafion e silice da racast: sintesi dei risultati	263
6.4	Caratterizzazione in Nafion-silice da membrana	268
6.5	Caratterizzazione di blends co-continue in SPEKK	276
	<i>Riferimenti bibliografici</i>	289

<b>Conclusioni e sviluppi futuri</b>	290
--------------------------------------	-----

<i>Riferimenti bibliografici</i>	297
----------------------------------	-----

## **Appendice I**

Simulazione del funzionamento di una small PEM fuel cell: stato dell'arte	I
Modello 3- D non isoterma e monofase	III
Modello 1-D isoterma in assenza di perfetta umidificazione della membrana	XV
<i>Riferimenti bibliografici</i>	XXIII

## **Appendice II**

Modello di una DMFC al metanolo allo stato liquido	XXXIV
<i>Riferimenti bibliografici</i>	XXXIX

## **Appendice III**

Trasporto multifase multicomponente in mezzi porosi capillari	XL
<i>Riferimenti bibliografici</i>	L

## **Appendice IV**

Teoria elastica per la stabilità di cluster ionici in membrane di Nafion	LI
<i>Riferimenti bibliografici</i>	LIV

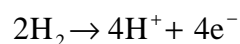
## **Appendice V**

I coefficienti di diffusione e la teoria del volume libero di Vrentas	LV
<i>Riferimenti bibliografici</i>	LIV

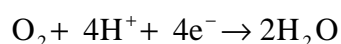
## Introduzione

La messa a punto di fonti di energia alternative pulite sta assumendo sempre più un ruolo centrale nella ricerca di uno sviluppo sostenibile. In quest'ottica assume un rilievo sempre maggiore la necessità di sviluppare su vasta scala tecnologie per la messa a punto di celle a combustibile ad  $H_2/O_2$ . Queste sono infatti caratterizzate da un bassissimo impatto ambientale (l'unico prodotto di scarto è l'acqua) e da un'efficienza, in condizioni operative, doppia rispetto ad un analogo motore a combustione (in cui risulta limitata dalla classica condizione di Carnot). Inoltre tali dispositivi funzionano fintanto che vi sia alimentazione dei combustibili presentando condizioni di ricarica più semplici rispetto a quelle delle comuni batterie.

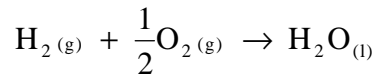
Il sistema è sostanzialmente un dispositivo elettrochimico in cui all'anodo avviene l'ossidazione dell'idrogeno ad  $H^+$  :



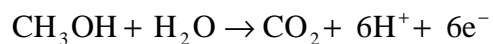
Mentre al catodo si verifica la riduzione dell'ossigeno:



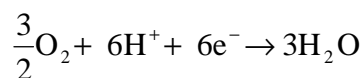
ottenendo infine la reazione complessiva:



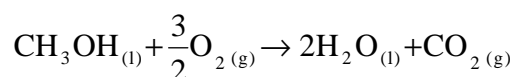
In particolare per applicazioni di bassa potenza, con potenze complessive dello stack di celle non superiore al centinaio di watt (cellulari, portatili) ed in cui le temperature di esercizio non superano gli 80°C, si sta pensando di sviluppare celle ad elettrolita solido polimerico (small PEM fuel cell), che consentano di ridurre dimensioni, peso e soprattutto costi del sistema. In tali sistemi l'ossigeno è prelevato direttamente dall'atmosfera, mentre l'idrogeno deve essere opportunamente stoccato. Ovviamente per motivi di sicurezza in applicazioni di questo tipo, e a maggior ragione per le autovetture ad idrogeno, lo stoccaggio di  $\text{H}_2$  deve essere di natura chimica in modo da garantire condizioni di rilascio controllato. Anche in tal caso l'utilizzo di materiali polimerici può consentire una necessaria e significativa riduzione di peso del sistema. Per applicazioni portatili di potenza non molto elevata, vista la difficoltà di stoccaggio dell'idrogeno, sono state proposte celle a metanolo diretto che presentano anch'esse un limitato impatto ambientale e un'autonomia indipendente da una ricarica dalla rete elettrica. In questo tipo di dispositivo si verifica l'ossidazione del metanolo all'anodo:



mentre al catodo si ha la riduzione dell'ossigeno:



ottenendo infine la reazione complessiva:



In questo lavoro di tesi si è proceduto alla caratterizzazione di membrane ionomeriche da utilizzare come elettrolita solido per fuel cell ad idrogeno e/o a metanolo diretto in fase liquida. La conducibilità di tali membrane è funzione della temperatura e del grado di idratazione delle stesse. Pertanto sono state condotte misure di conducibilità al variare di temperatura ed attività al fine di individuare il range di temperatura di utilizzo ottimale per la conducibilità. Questa generalmente aumenta all'aumentare dell'idratazione ed è favorita dalla temperatura, infatti il meccanismo conduttivo è un processo attivato. Tuttavia all'aumentare della temperatura può diminuire ad una data attività il grado di idratazione e questo può determinare la presenza di un massimo della conducibilità contro la temperatura per una fissata attività. Come verrà illustrato nel capitolo 1 ed approfondito nell'appendice 1, il problema fondamentale delle celle ad idrogeno è connesso al drying nella regione anodica derivante dall'electrosmotic drag dell'acqua da parte del protone che si sposta attraverso la membrana. Infatti la corrente protonica determina un profilo di concentrazione dell'acqua all'interno della membrana, decrescente verso l'anodo, a cui è associato un retroflusso diffusivo che deve



bilanciare il flusso di trascinamento. Questo gradiente può determinare, insieme alla reazione di riduzione dell'ossigeno al catodo (che porta alla formazione di acqua), un problema di flooding del suddetto elettrodo. Ma il problema fondamentale connesso a tale gradiente di acqua risiede nell'aumento della resistenza in corrispondenza della zona della membrana a contatto con l'anodo. Tale fenomeno può innescare un processo a catena in quanto l'aumento di resistenza determina un aumento di temperatura per effetto Joule, che a sua volta determina una perdita ulteriore di acqua e così via. Per questo motivo le celle ad idrogeno sono alimentate in genere con idrogeno umidificato (non si può aumentare troppo l'umidificazione per non aumentare la polarizzazione di concentrazione e ridurre l'efficienza del catalizzatore realizzando flooding dell'elettrodo). In ogni caso le membrane ionomeriche devono presentare un'elevata capacità d'assorbimento d'acqua da fase vapore (anche a bassa attività) alle temperature di esercizio delle celle che sono tipicamente associate alle potenze del dispositivo da alimentare. A tale scopo sono state condotte misure di assorbimento di acqua al fine di determinare le isoterme di assorbimento e la diffusività di acqua a vari livelli di umidità per ogni temperatura. Tale misure sono state ovviamente raffrontate con misure di conducibilità nelle medesime condizioni di attività e temperatura (si ricordi che il range di temperature analizzato è quello tipico di small e micro fuel cell, ovvero dalla temperatura ambiente fino a 70-80°C).

Nel caso delle celle DMFC (metanolo diretto) il problema fondamentale è dato dal crossover del metanolo che risulta particolarmente significativo rispetto a quello dell'idrogeno in quanto esso utilizza gli stessi cammini percolativi del protone (che è tipicamente idratato) ed ha anche un'alta affinità con la membrana in quanto quest'ultima deve risultare idrofila (e quindi presenta gruppi polari) al fine di avere un'elevata conducibilità. L'effetto del crossover, come verrà visto nel capitolo 1, determina perdite di

attivazione al catodo non associate a circolazione di corrente sul circuito esterno. Si noti che esse sono più significative di quelle derivanti dal crossover dell'idrogeno in quanto la reazione di ossidazione del metanolo è più lenta. Il crossover del metanolo determina inoltre uno spreco di combustibile, che limita fortemente l'autonomia delle DMFC in applicazioni portatili e riduce l'efficienza del catalizzatore all'anodo (ed il costo di questo è uno dei limiti allo sviluppo su vasta scala delle celle a combustibile). L'alimentazione di celle al metanolo in fase liquida è ovviamente realizzata utilizzando soluzioni diluite di metanolo ed acqua onde evitare drastici fenomeni di crossover che sarebbero conseguenza dell'elevato gradiente di concentrazione anodo-catodo (si ricordi che la cinetica dell'ossidazione del metanolo è lenta e che l'alimentazione deve tenere conto della stechiometria della reazione e della distribuzione del catalizzatore). L'alimentazione tipicamente utilizza con un circuito di riciclo anche la stessa acqua prodotta al catodo in modo da evitare il flooding dello stesso e recuperare parzialmente il metanolo che si ritrova al catodo. Per la verità l'evidenza sperimentale e le simulazioni numeriche mostrano che quest'ultimo fenomeno è poco significativo in quanto tutto il metanolo che attraversa la membrana reagisce nelle normali condizioni operative al catodo. Simulazioni numeriche corredate da un'ampia casistica sperimentale hanno analizzato l'effetto della temperatura, della densità di corrente e della concentrazione di metanolo all'alimentazione sul crossover e quindi sulla caratteristica tensione-corrente. Si osserva innanzitutto una forte dipendenza dalla temperatura in quanto la diffusività del metanolo nella fase liquida che satura la membrana è attivata termicamente. Inoltre il crossover consta di un termine puramente diffusivo e di uno legato alla corrente per effetto dell'electrosmotic drag. Il primo domina ovviamente a basse densità di corrente; il secondo, pur rimanendo più basso, diviene confrontabile con il primo a densità di corrente più elevate. Tuttavia il

valore totale del crossover decresce con la densità di corrente in quanto domina la minor concentrazione di metanolo all'interfaccia membrana anodo a correnti più elevate. Sulla base di questa osservazione, è stato possibile determinare in questo lavoro di tesi le caratteristiche di crossover in prima approssimazione attraverso misure di permeabilità che utilizzino celle diffusive del tipo descritte nel capitolo 5. Inoltre è stato evidenziato in letteratura che si ha un significativo effetto della concentrazione di alimentazione sulla caratteristica tensione-corrente. Tuttavia le simulazioni numeriche hanno mostrato come questo effetto sia legato essenzialmente alle cinetiche di reazione dell'intera cella piuttosto che ad una dipendenza spiccata della permeabilità al metanolo della membrana al variare della concentrazione come è stato evidenziato in questo lavoro di tesi conducendo prove di permeabilità con concentrazioni a monte di metanolo variabili. L'analisi di letteratura ha mostrato come per concentrazioni al di sotto di 1M le celle al metanolo mostrano al crescere della concentrazione una maggiore caduta dovuta al crossover a basse densità di corrente, ma una maggiore corrente limite legata alla cinetica del consumo di metanolo all'anodo. Per valori più elevati di concentrazione si osserva una maggiore significatività delle perdite di attivazione a basse correnti e per valori superiori a 2M si riscontra anche una riduzione della corrente limite al crescere della concentrazione che è data dal consumo parassita dell'ossigeno al catodo che reagisce con il metanolo permeato. Questo mostra che esiste una concentrazione di alimentazione ottimale che sembra aggirarsi intorno a valori 2M per le utenze di interesse per questo lavoro di tesi.

Nel primo capitolo vengono illustrate le principali problematiche di natura teorica e tecnologica connesse con le celle a combustibile. Nel capitolo successivo vengono discussi gli aspetti essenziali connessi ai fenomeni di trasporto di sostanze a basso peso molecolare in polimeri. Il capitolo 3

esamina specifici modelli di assorbimento di acqua in ionomeri polimerici esaminando gli effetti della plasticizzazione sulle isoterme di assorbimento. In particolare viene poi presentato un modello che giustifica la maggiore entità di assorbimento da acqua liquida rispetto ad acqua vapore in condizioni di attività unitaria legata a fenomeni di bagnabilità. Il capitolo si conclude infine con un modello che lega il grado di idratazione della membrana alla conducibilità protonica, analizzando l'effetto del contenuto d'acqua sulla concentrazione di protoni disponibili alla conduzione e soprattutto sulla diffusività effettiva del protone in base ad un modello di tipo percolativo. Nel quarto capitolo vengono illustrati gli aspetti essenziali legati alla sintesi e la caratterizzazione morfologica termica e chimica delle tre tipologie di membrane utilizzate in questo lavoro di tesi: Polistirene sindiotattico sulfonato, ibridi Nafion-silice modificata organicamente e blends a base di SPEKK. Nel capitolo 5 vengono illustrati gli apparati sperimentali utilizzati e le modalità prescelte per condurre ed analizzare i risultati sperimentali. A tal fine viene illustrato dapprima l'apparato sperimentale per la misura della conducibilità protonica che si basa sulla tecnica della spettroscopia d'impedenza, di cui vengono illustrati anche gli aspetti teorici di base. Successivamente viene descritta l'apparecchiatura per le prove d'assorbimento ed infine la cella per le misure di crossover. Nel sesto capitolo vengono riportati e analizzati i risultati sperimentali. La tesi si conclude infine con le conclusioni fondamentali ricavate dall'attività sperimentale e con le indicazioni sugli sviluppi futuri relativi a quest'attività di ricerca.

In appendice I sono riportati due modelli dettagliati sul funzionamento dell'intera cella ad idrogeno proposti in letteratura. In appendice II è riportato un modello dettagliato sul funzionamento di una cella a metanolo diretto e in appendice III sono proposte tutte le equazioni relative al modello di trasporto multifase adottato nella appendice II. In appendice IV è riportato il classico

modello proposto da Gierke relativo ai cluster ionomerici di membrane di Nafion. Tale modello è estremamente interessante perché risulta estendibile a cluster ionomerici di differente natura, mutando la chimica delle interazioni ma non il tipo di equazioni proposte che sono puramente ricavate da considerazioni energetiche del tutto generali. Infine in appendice V viene presentata la teoria del volume libero al fine di giustificare l'andamento della diffusività mutua con la concentrazione di solvente riscontrato nella mia attività di tesi. Saranno illustrati in particolare gli eventuali effetti di antiplasticizzazione sul volume libero totale in polimeri vetrosi o di natura termodinamica sulla forza spingente della diffusione in polimeri gommosi. Tali effetti possono determinare un massimo dell'andamento della diffusività con la concentrazione di penetrante a temperatura fissata.

# Capitolo 1

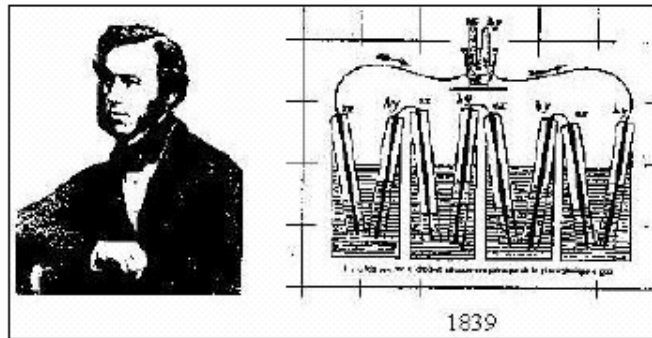
## Le celle a combustibile

### 1.1 Premessa

Le celle a combustibile, denominate anche FC (Fuel cell), sono dispositivi che producono energia elettrica convertendo attraverso un processo elettrochimico l'energia libera di un combustibile.[1] La cella a combustibile è dunque un generatore elettrochimico dove il “reattore” è alimentato da un combustibile (ad esempio idrogeno) e un comburente (tipicamente aria od ossigeno) che reagiscono tra loro generando energia elettrica continua, acqua e calore come prodotto finale della reazione. Le uniche emissioni gassose (inferiori ai 10 ppm) derivano dalla combustione negli impianti ausiliari (reformer e bruciatore ausiliario); pertanto le celle sono sistemi di produzione di energia a basso inquinamento.

Il principio di funzionamento delle celle a combustibile è stato scoperto nel 1839 dal fisico inglese William Grove, ritratto nell'immagine di seguito.

Grove riuscì a generare energia elettrica con una cella contenente acido solforico e nella quale erano stati immersi due elettrodi, costituiti da sottili fogli di platino, sui quali convergevano rispettivamente idrogeno ed ossigeno.



Lo sviluppo di tale tecnologia è stato però fortemente condizionato da difficoltà tecniche e dal costo che ne hanno ostacolato la diffusione commerciale. Ancora oggi i costi di impianti realizzati con tali tecnologie risultano elevati rispetto alle soluzioni tradizionali di produzione dell'energia, in particolare termoelettrica. Inoltre la tecnologia non risulta ancora del tutto sviluppata.

Lo sviluppo tecnologico e commerciale delle celle a combustibile è comunque auspicato, nell'ottica della riduzione dei fattori inquinanti, viste le ottime caratteristiche di tali dispositivi.

I vantaggi di tali dispositivi sono:

- impatto ambientale "nullo": i dispositivi non producono ossidi d'azoto (NO<sub>x</sub>), caratteristici dei motori a ciclo Otto o Diesel e degli impianti di combustione, non presentano emissioni di SO<sub>x</sub> e di particolato. Altro indubbio beneficio delle celle a combustibile a differenza dei motori a combustione interna e delle turbine a gas è quello di avere emissioni sonore contenute; infatti l'emissione degli impianti a celle combustibili é

inferiore ai 45 dB(A) rispetto alle notevoli emissioni sonore, con livelli di potenza sonora superiori ai 90 dB(A) degli altri dispositivi.

- alto rendimento elettrico: la conversione dell'energia avviene direttamente, senza i limiti propri del ciclo di Carnot. Il rendimento è elevato (fino al 60%) e si mantiene tale in un ampio intervallo di funzionamento. L'efficienza è notevole anche negli impianti di piccola potenza.
- adatti ad impianti di cogenerazione; in particolare le pile a combustibile a media ed alta temperatura risultano adatte alla produzione combinata di elettricità e calore.
- duttilità nell'esercizio, in quanto gli impianti sono molto flessibili e si adeguano con velocità alle variazioni di carico, potendo così essere utilizzati per coprire i carichi di punta.

## **1.2 Modalità di funzionamento delle celle a combustibile**

Una cella a combustibile è un generatore elettrochimico in cui si converte direttamente l'energia liberata dalla reazione chimica tra un combustibile e un ossidante in energia elettrica e calore.

Il principio fisico delle celle a combustibile è simile a quello delle batterie; infatti entrambe si basano su processi elettrochimici, ma i reagenti di una cella a combustibile sono l'idrogeno ed un ossidante (ossigeno od aria), mentre in una batteria sono i materiali usati negli elettrodi come il piombo.

Una cella a combustibile è un dispositivo costituito da due elettrodi (anodo e catodo) tra i quali è posto un elettrolita. In particolare sono denominati:

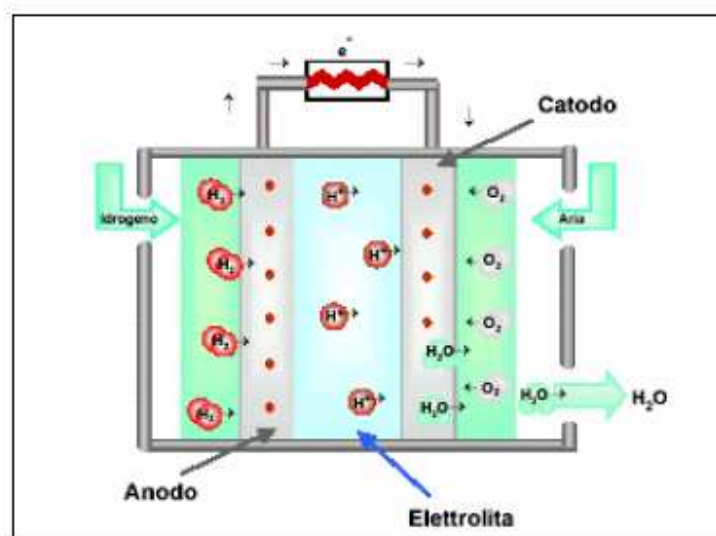


- anodo: elettrodo in corrispondenza del quale avviene la reazione di ossidazione del gas combustibile con produzione di elettroni;
- catodo: elettrodo in corrispondenza del quale avviene la reazione di riduzione del gas comburente con l'utilizzazione degli elettroni provenienti dal circuito elettrico esterno (carico elettrico);
- elettrolita: sostanza di elevata conducibilità che permette il passaggio del flusso di ioni, ma blocca gli elettroni. A seconda della natura dell'elettrolita gli ioni possono essere positivi (diretti al catodo) o negativi (diretti all'anodo).

Un combustibile contenente idrogeno fluisce verso l'anodo, dove vengono liberati elettroni dall'idrogeno, lasciando ioni di carica positiva (cationi). Gli elettroni passano attraverso un circuito esterno mentre i cationi diffondono attraverso l'elettrolita. Il processo di trasferimento è di tipo ionico. In corrispondenza del catodo, gli elettroni si combinano con gli ioni d'idrogeno e con l'ossigeno; da tale reazione si forma acqua.

Diversamente dalle batterie comuni, nella cella a combustibile, la materia attiva viene continuamente rinnovata e quindi la corrente elettrica, ovviamente continua, può essere erogata indefinitamente se si garantisce l'alimentazione del combustibile e dei gas ossidanti. L'idrogeno e i gas ossidanti (di solito ossigeno o aria) lambiscono rispettivamente l'anodo e il catodo (sulle facce opposte a quelle in contatto con l'elettrolita). Grazie alla porosità degli elettrodi, vengono continuamente alimentate le reazioni di ossidazione del combustibile e di riduzione dei gas ossidanti.

La differenza fra l'energia di reazione (reazione chimica esotermica) e l'energia elettrica prodotta (flusso di elettroni) viene liberata sotto forma di calore alla temperatura operativa della cella. Questa temperatura, per un funzionamento isotermico della cella, deve essere mantenuta costante; il calore in eccesso viene, quindi, asportato tramite un sistema di raffreddamento e può essere utilizzato per scopi cogenerativi.



Schema di funzionamento di una cella alimentata con idrogeno puro

Le celle a combustibile a bassa temperatura necessitano della presenza sugli elettrodi di un catalizzatore, ossia di un materiale che favorisca la reazione chimica. Infatti in tali celle, proprio a causa della bassa temperatura, la velocità di reazione risulta essere troppo bassa e occorre quindi aumentarla. Il catalizzatore, finemente triturato, viene disperso sugli elettrodi realizzati in materiale poroso, in modo da aumentare la superficie utilizzabile dal

combustibile e dall'ossidante per reagire. Oltre a migliori rese di reazione, ciò però comporta anche maggiori costi di produzione e la necessità di miscele gassose combustibili in input preventivamente impoverite di monossido di carbonio (inferiore al 5% in volume); questo gas infatti è in grado di disattivare in modo irreversibile i catalizzatori al platino.

Un'altra considerazione importante è che le superfici delle facce siano tarate in base alle correnti massime di lavoro.

Nella cella a combustibile avvengono pertanto due reazioni chimiche, una di ossidazione anodica, nella quale si liberano elettroni e una di riduzione catodica, che li riceve. L'elettrolita, assicura la conduzione ionica, chiude il circuito con un carico esterno, rendendo disponibile energia elettrica a bassa tensione.

Le celle "elementari" vengono collegate in serie (stack) per ottenere la tensione desiderata, dato che le singole celle sono caratterizzate da tensioni non superiori ad un volt. Il collegamento avviene per mezzo di piatti bipolari, che hanno la funzione di effettuare la connessione elettrica, separando nel contempo le correnti gassose anodiche e catodiche.

Per funzionare, le celle a combustibile hanno bisogno di alcuni dispositivi ausiliari. Nel caso in cui non si utilizzi direttamente l'idrogeno è necessario effettuare il trattamento del combustibile (reformer). Tale operazione trasforma il combustibile usato (gas naturale, gasolio, metanolo o carbone) in un gas ricco di idrogeno. Gli impianti sono poi collegati ad un inverter che trasforma la corrente continua proveniente dalle celle in corrente alternata, ed eleva la tensione sino a valori compatibili con la rete di distribuzione, in impianti per la generazione di energia elettrica.

### **1.3 Descrizione di sistemi di generazione a celle a combustibile**

Vediamo ora meglio alcuni schemi di funzionamento di sistemi di generazione che utilizzano celle a combustibile.

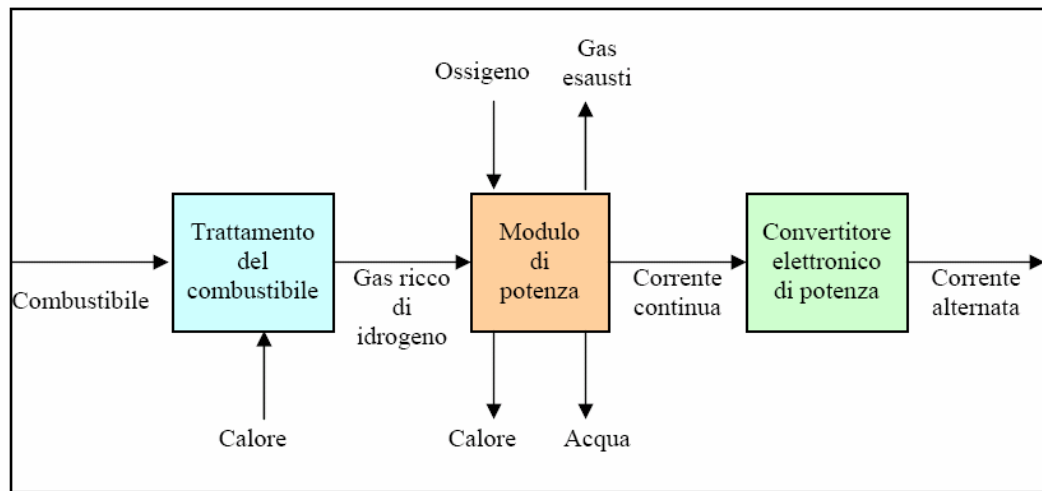
Bisogna distinguere gli impianti funzionanti ad idrogeno puro, da quelli che prevedono in maniera integrata il trattamento ed il processo di estrazione dell'idrogeno dal combustibile fossile di alimentazione: questi impianti hanno il vantaggio di non avere bisogno di strutture di trasporto e di distribuzione dell'idrogeno, per i quali occorrerebbero onerosi investimenti; inoltre, consentono l'ottimizzazione degli scambi termici e si prestano con semplici accorgimenti alla cogenerazione.

A loro volta, gli impianti che prevedono la lavorazione integrata del combustibile vanno distinti tra quelli che la prevedono internamente alla cella e quelli che utilizzano un processo esterno: questo dipende dalle caratteristiche del tipo di fuel cell utilizzato; infatti, mentre vi sono alcune celle, come quelle a carbonati fusi (MCFC) ed a ossidi solidi (SOFC) che, essendo tolleranti alle impurità, consentono il reforming interno del combustibile, ve ne sono altre come quelle ad elettrolita polimerico (PEM, o anche dette PEFC) o ad acido fosforico (PAFC) che necessitano di un reforming esterno quasi perfetto, in quanto per esse risultano velenose anche piccole quantità di monossido di carbonio.

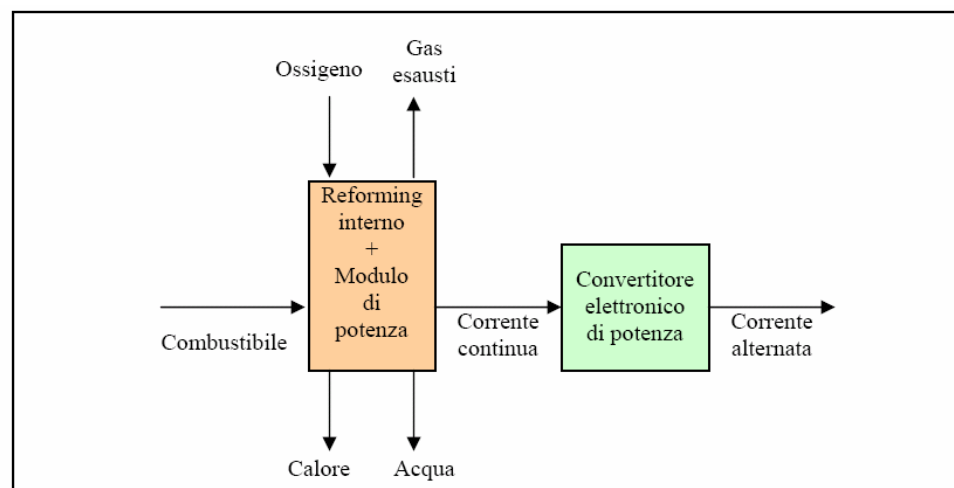
In definitiva, un impianto a celle a combustibile è composto dal modulo di fuel processing, interno o esterno, dal modulo di potenza (contenente la sezione elettrochimica) e dalla sezione di condizionamento della potenza, in cui si

trasforma la corrente continua generata dallo stack (pila composta da più celle in serie) in corrente alternata alla tensione e alla frequenza desiderate.

Di seguito si riportano gli schemi generali di entrambe le tipologie di impianto sopra menzionate:



Schema generale di un sistema di generazione a celle a combustibile con trattamento del combustibile esterno



Schema generale di un sistema di generazione a celle a combustibile con reforming interno

## **1.4 Tipologia delle celle a combustibile**

Le celle a combustibile possono essere classificate in relazione alla natura dell'elettrolita e del combustibile. L'elettrolita oltre alla diversa specie dello ione che migra attraverso la cella, comporta differenti caratteristiche dovute alla temperatura di funzionamento, ai materiali impiegati, alla composizione dei gas reagenti.

In funzione della temperatura di funzionamento si hanno sistemi:

### **1) a bassa e media temperatura:**

- alcaline (AFC);
- elettrolita polimerico (PMEFC) chiamate anche PEM - Polymer Electrolyte Membrane, o Proton Exchange Membrane FC – oppure SPFC – Solid Polymer FC;
- ad acido fosforico (PAFC);
- celle a metanolo diretto (DMFC);
- celle a elettrolita eteroplacido (HCF);

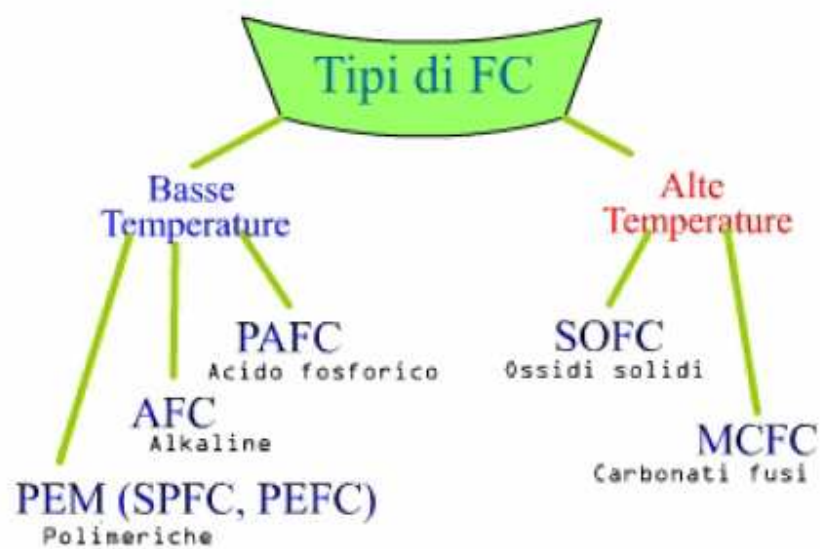
Tali sistemi sono destinati ad applicazioni nel campo dei trasporti e della piccola utenza domestica.

### **2) ad alta temperatura:**

- a carbonati fusi (MFCF);

- a ossidi solidi (SOFC);

Questi dispositivi sono invece idonei alla produzione di energia elettrica in centrali di potenza.



Nella tabella seguente viene riportata una schematizzazione dei vari tipi di celle con le loro caratteristiche principali.

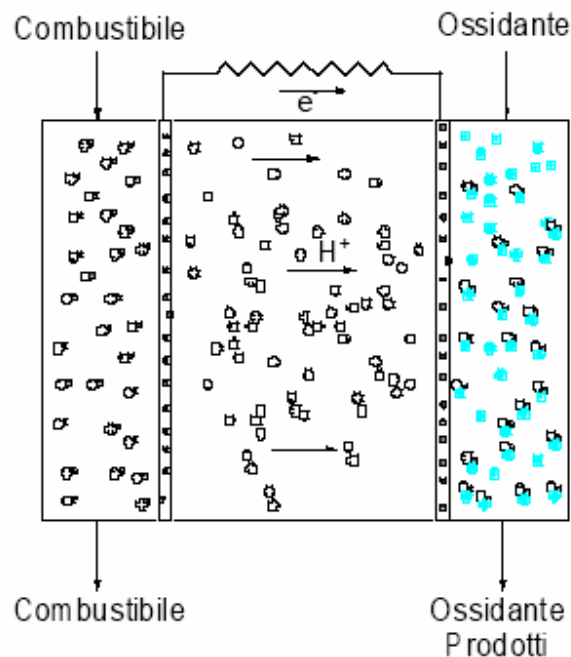
Principali tipi di celle e loro caratteristiche					
Tipo	CELLE A BASSA TEMPERATURA			CELLE AD ALTA TEMPERATURA	
	AFC	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Caratteristiche					
Elettrolita	Iodossido di potassio	Membrana polimerica	Acido fosforico	Carbonato di litio e potassio	Ossido di zirconio drogato
Ione che promuove la reazione di cella	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	O <sup>-</sup>
Temperatura, °C	60-120	70-100	160-220	600-650	800-1000
Catalizzatore	PtPd, Ni	Platino	Platino	Nichel	Non richiesto
Materiali costruttivi	Plastica, grafite, Inconel	Materiali grafittici, metalli	Materiali grafittici	Nichel, acciaio inossidabile	Materiali ceramici, metalli
Combustibile impianti	H <sub>2</sub> puro (99.99%)	H <sub>2</sub> / Gas riformati (MeOH, GN)	H <sub>2</sub> / Gas riformati (GN, MeOH, idrocarburi leggeri)	H <sub>2</sub> Gas riformati	H <sub>2</sub> - Gas riformati – Gas da carbone
Ossidante	Ossigeno (puro)	O <sub>2</sub> / Aria	O <sub>2</sub> / Aria	O <sub>2</sub> / Aria	O <sub>2</sub> / Aria
Efficienza elettrica (PCI), %	60	40-60	40-50	45-55	45-60
Densità di potenza, mW/cm <sup>2</sup>	300-500	300-900	150-300	150	150-270
Stato della tecnologia	Sistemi 5-80 kW	Sistemi 5-250 kW	Impianti dimostrativi fino a 11 MW	Impianti dimostrativi fino a 2 MW	Stack 25 kW Impianto 100 kW
Tempo di avviamento	Minuti	Minuti	1-4 h	5- 10 h	5- 10 h
Applicazioni	Applicaz. spaziali, gener. portatili, Trasporto	Piccoli generatori per cogenerazione e usi residenziali, trasporto	Cogenerazione, potenza distribuita	Cogenerazione industriale, potenza distribuita	Cogenerazione industriale, potenza distribuita
Vantaggi	Densità di potenza elevata	Elettrolita non volatile Minimi problemi di materiali e corrosione Alta densità di potenza Resistenza a CO <sub>2</sub> Bassi tempi di avviamento	Resistenza a CO <sub>2</sub> Alta efficienza globale in applicazioni cogenerative Tecnologia matura	Disponibilità di calore ad alta temperatura CO è un combustibile Rendimento elevato Possibilità di reforming interno	Disponibilità di calore ad alta temperatura Non necessario uso di catalizzatori Rendimento elevato Possibilità di reforming interno
Svantaggi	Nessuna resistenza a CO, scarsa al CO <sub>2</sub> Estrema purezza gas di alimentazione	Bassa tolleranza a CO Problemi di gestione dell'H <sub>2</sub> O	Bassa tolleranza a CO	Problemi di vita e stabilità dei materiali Richiesto un ricircolo di CO <sub>2</sub> Alto tempo di avviamento	Sollecitazioni termiche elevate nei materiali Alto tempo di avviamento
Disponibilità commerciale	Applicaz. speciali	2002-2003 (gen.stazionaria) 2003-2005 (trasporto)	1995-2000	> 2003	> 2005
Obiettivi di costo		1500\$/kW (gen.stazionaria) 50\$/kW (trasporto)	1000-1500\$/kW	1000-1500\$/kW	1000-1500\$/kW

Classificazione delle celle a combustibile e loro principali caratteristiche



In questo lavoro di tesi ci occuperemo di due tipi di celle a bassa e media temperatura: la prima tipologia di cella è la PEM, cella con membrana a scambio di protoni, di cui si riporta una breve descrizione.

Una cella a combustibile PEM consiste in due elettrodi separati da una membrana polimerica che permette la migrazione degli ioni idrogeno (protoni). Gli elettrodi possono essere formati ognuno da un sottile strato di catalizzatore applicato sulle facce opposte della membrana polimerica.



L'idrogeno estratto da un combustibile (ad esempio metano) lambisce (vedi figura) l'anodo (elettrodo negativo), mentre l'ossidante (aria od ossigeno) lambisce il catodo (elettrodo positivo). Lo strato catalizzatore presente sull'anodo

stimola l'ossidazione delle molecole di idrogeno che si separano in ioni positivi di idrogeno (protoni) ed elettroni. Mentre gli elettroni passano dall'anodo al catodo attraverso il carico elettrico, i protoni migrano dall'anodo al catodo attraverso la membrana polimerica e, una volta arrivati al catodo, si combinano con l'ossigeno dell'aria immessa nella pila e con gli elettroni che provengono dall'anodo, formando acqua.

Come avviene per tutte le pile a combustibile, anche le celle PEM sono unite e collegate in serie fra loro, in modo da ottenere uno stack compreso tra due piastre terminali. Le due piastre bipolari, che si trovano da una parte e dall'altra della membrana, consentono il passaggio della corrente elettrica e cedono calore all'ambiente esterno.

Le PEM, data la bassa temperatura di funzionamento (70-80°C) e l'elevata potenza specifica, sono adatte per applicazioni nella trazione. Attualmente sono disponibili gruppi (stack) di potenza dell'ordine della decina di kW.

A differenza di quanto avviene per le celle ad acido fosforico, che funzionano in orizzontale, le PEM lavorano in verticale.

L'altra tipo di cella è la Cella DMFC a metanolo diretto (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell), che rappresenta la tipologia di cella più recente, ed utilizza direttamente il metanolo. Essa è molto simile alla cella PEM per quanto attiene al catalizzatore e alla temperatura operativa. Presenta l'indubbio vantaggio di poter essere direttamente alimentata con metanolo liquido non reformed rispetto all'idrogeno gassoso che deve invece subire tale processo. Le celle a metanolo diretto operano a temperature tra 70° e 120°C e come le SPFC utilizzano come elettrolita una membrana polimerica. In esse il catalizzatore anodico estrae l'idrogeno dal metanolo liquido, evitando così la necessità di un reformer del combustibile. Sono ancora nello stadio di ricerca di laboratorio.

I sistemi con celle ad elettrolita polimerico, dopo aver avuto un buon sviluppo nelle applicazioni aerospaziali, nelle quali hanno sostituito le tecnologie basate sulle celle alcaline (AFC), si sono diffusi sia nell'ambito dell'autotrazione, sia in quello della generazione e cogenerazione per utenze residenziali. Infatti, rispetto ai sistemi con celle ad acido fosforico, risultano avere alcuni importanti vantaggi nelle applicazioni di piccola taglia, proprio grazie alle caratteristiche della cella: una PEM ha una maggiore densità di potenza; la membrana, essendo inerte, è più stabile e meno problematica di altri elettroliti; è più veloce nelle fasi di avviamento e spegnimento; è più affidabile e longeva.

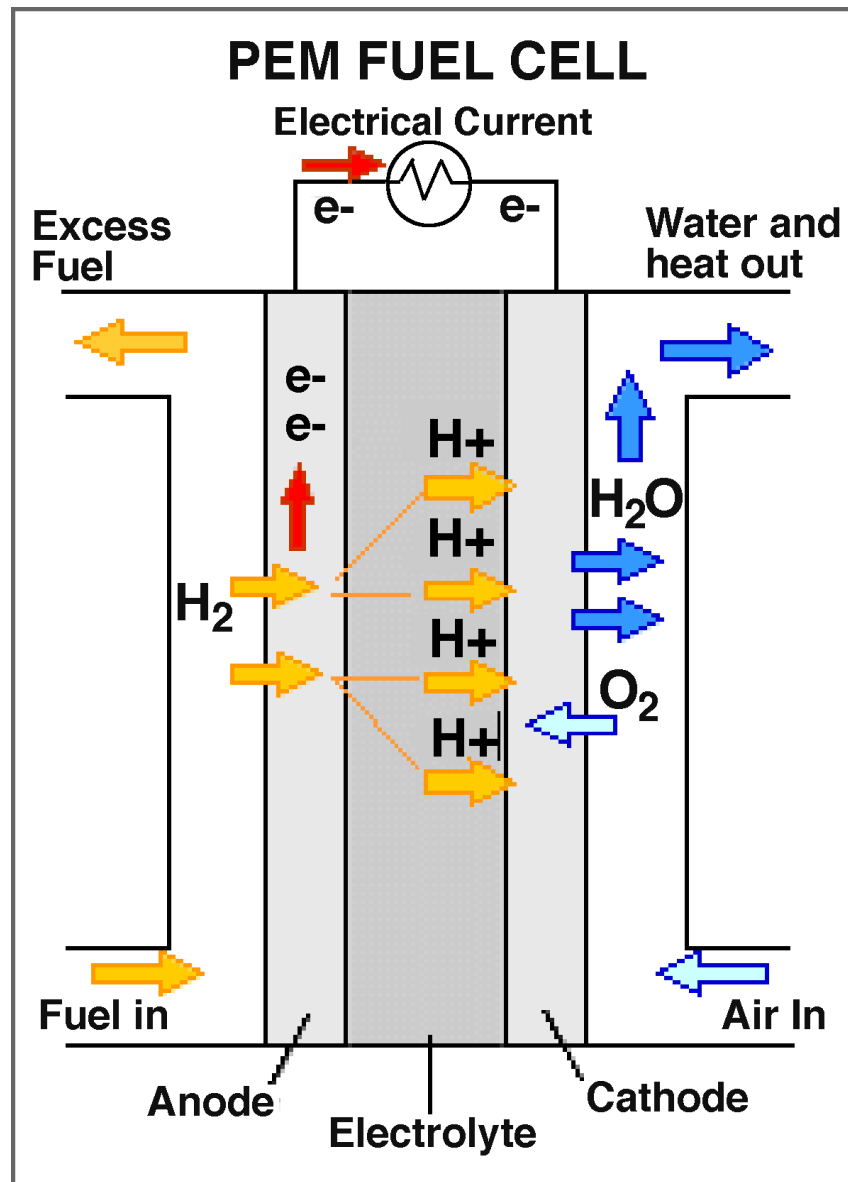
## **1.5 Celle a combustibile ad elettrolita polimerico**

Dopo questa panoramica delle varie specie di celle a combustibile, vediamo ora più in particolare il funzionamento delle celle che utilizzano un elettrolita polimerico.

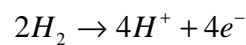
Le celle PEFC (polymer electrolyte fuel cell), più conosciute come celle con membrana polimerica a scambio protonico (PEM: proton exchange membrane), sono classificabili come celle a bassa temperatura (80°C). Il cuore di queste celle è la membrana ad elettrolita polimerico, che le distingue e le caratterizza rispetto alle altre famiglie di celle a combustibile.

Gli elettrodi sono costituiti di carbone cosparso di materiale catalitico, generalmente platino, necessario ad aumentare le velocità delle reazioni, penalizzate dalla bassa temperatura di funzionamento. Proprio il catalizzatore è il componente della cella più intollerante alle impurità legate all'idrogeno di

alimentazione: anche piccole quantità di monossido di carbonio risulterebbero velenose; per questo, necessitano o di alimentazione diretta ad idrogeno, o di una sezione di trattamento del combustibile in ingresso.

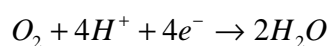


Nelle PEFC il combustibile e l'ossidante sono idrogeno ed ossigeno; questi, come visto nei precedenti paragrafi, pervengono agli elettrodi allo stato gassoso, secondo due circuiti separati. Quando l'idrogeno viene a contatto con il catalizzatore (il platino) presente sull'anodo si ionizza in due ioni  $H^+$ ; in questo processo si ha il rilascio di elettroni secondo la reazione:

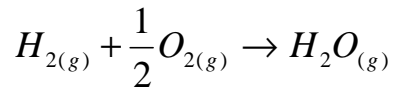


La membrana scambiatrice permette il "passaggio" degli ioni  $H^+$  e lo impedisce invece agli elettroni. I protoni si spostano quindi attraverso la membrana verso il catodo. Contemporaneamente l'ossigeno viene portato al catodo, dove si ricombina con gli elettroni provenienti dal circuito esterno e gli ioni idrogeno che sono transitati attraverso la membrana.

Si ha, quindi, la seguente reazione:



Il processo chimico complessivo risulta:



L'acqua prodotta viene espulsa al catodo insieme all'eccesso di aria.

La gestione dell'acqua, tuttavia, è un problema di non facile soluzione in una cella PEFC. La membrana deve sempre rimanere umida per consentire una buona conduttività ionica, infatti una disidratazione della membrana ne provocherebbe il distacco dagli elettrodi. Inoltre, per questo stesso motivo la temperatura di funzionamento deve essere tenuta costante intorno agli 80°C attraverso un sistema di raffreddamento.

Nei prossimi paragrafi si approfondiranno alcuni aspetti costruttivi delle PEFC e le loro caratteristiche termodinamiche ed elettrochimiche.

## 1.6 Elettrolita

Normalmente un elettrolita non è altro che una sostanza che si dissocia in ioni positivi e negativi in presenza di acqua, permettendo inoltre che la soluzione conduca elettricità. Nelle PEM fuel cell l'elettrolita è un polimero, che è chiamato più comunemente membrana.

L'aspetto della membrana varia a seconda del tipo considerato, ma la più diffusa è il Nafion<sup>TM</sup>, prodotto dalla DuPont che ha un costo di circa 1000€ al metro quadro.

Il Nafion<sup>TM</sup> ha uno spessore che va dai 50 ai 175 micron (come termine di paragone si consideri che un foglio di carta ha lo spessore di 50 micron).

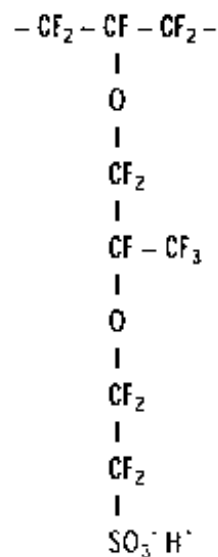
Le caratteristiche della membrana polimerica sono le seguenti:

- assorbe facilmente l'acqua, e soltanto gli ioni positivi si possono muovere, mentre quelli negativi sono saldamente legati alla struttura;
- avendo una struttura che si basa sul Teflon, è relativamente stabile;
- nonostante sia molto sottile, non permette il passaggio dei gas, mantenendo ossigeno e idrogeno separati tra loro. Questo è fondamentale per l'efficienza delle operazioni;
- la membrana è conduttrice di ioni, ma non di elettroni, in questo modo essi sono obbligati a passare per un circuito esterno, generando una corrente.

Quest'ultima caratteristica può essere spiegata analizzando la struttura chimica della molecola del Nafion<sup>TM</sup>.

In essa vi sono tre regioni caratteristiche:

1. Una sequenza di molecole di  $-CF_2-CF-CF_2$  legate tra loro, come nel Teflon<sup>TM</sup>.
2. Un gruppo di ioni  $SO_3^-H^+$ .
3. Una catena  $-O-CF_2-CF-O-CF_2-CF_2$ , che collega le due regioni.



Gli ioni  $\text{SO}_3^-$  sono permanentemente attaccati alla struttura e non si possono spostare, ma consentono agli ioni  $\text{H}^+$  di potersi spostare all'interno della membrana quando questa viene idratata. Grazie a questo meccanismo la membrana risulta essere un'ottima conduttrice di ioni idrogeno, che migrano all'interno della pila dall'anodo verso il catodo in un'unica direzione, senza tuttavia permettere il passaggio di elettroni.

Non va dimenticato che, oltre i  $100^\circ\text{C}$ , nascono problemi dovuti alla disidratazione della membrana, per cui è necessario lavorare a diverse condizioni di pressione. Una soluzione a questo problema può essere quello di raffreddare la cella.



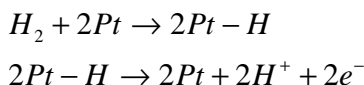
## 1.7 Elettrodi

I processi fisici ed elettrochimici che avvengono sugli elettrodi sono molto complessi.

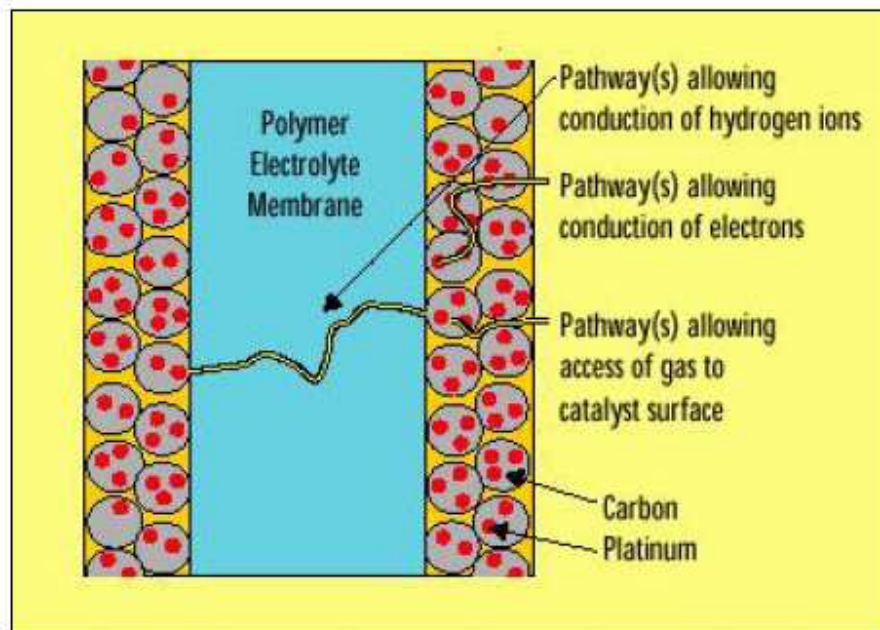
Le reazioni che hanno luogo, riduzione dell'ossigeno e ossidazione dell'idrogeno, avvengono, nel caso di basse temperature (in questo caso circa 80°C), a velocità ridotte, per cui è necessario aumentarle con l'ausilio di catalizzatori come il platino: il fenomeno che principalmente rallenta la reazione è la riduzione dell'ossigeno al catodo derivante da temperature così basse e, quindi, solo grazie al platino si catalizza l'acquisto degli elettroni.

Il catalizzatore prende parte alla trasformazione chimica combinandosi con i reagenti e dando origine a complessi intermedi che successivamente si decompongono formando prodotti di reazione e restituendo il catalizzatore inalterato.

Per esempio, all'anodo, l'idrogeno gassoso ( $H_2$ ) si lega al platino formando un complesso attivato caratterizzato da legami atomici abbastanza deboli, tali da consentire una più facile dissociazione in ioni idrogeno ed elettroni. Le reazioni che intercorrono sono:



In pratica il platino agisce riducendo l'energia di attivazione necessaria alla reazione di dissociazione dell'idrogeno. Discorsi analoghi possono essere fatti per l'ossigeno.



Il ruolo del platino è fondamentale ma, essendo molto costoso, si è cercato di aumentare il più possibile la superficie di adsorbimento. Uno degli espedienti affinato col tempo è stato quello di aumentare la superficie di contatto fra idrogeno e catalizzatore costruendo elettrodi di carbone porosi cosparsi di una piccola quantità di platino ( $0.2-0.4 \text{ mg /cm}^2$ ): la struttura porosa permette la diffusione del gas dentro l'elettrodo; nonostante la massa del platino sia stata ridotta, l'idrogeno può comunque venire assorbito da una superficie molto grande, diminuendo così i costi: basti pensare che nelle prime fuel cell sviluppate

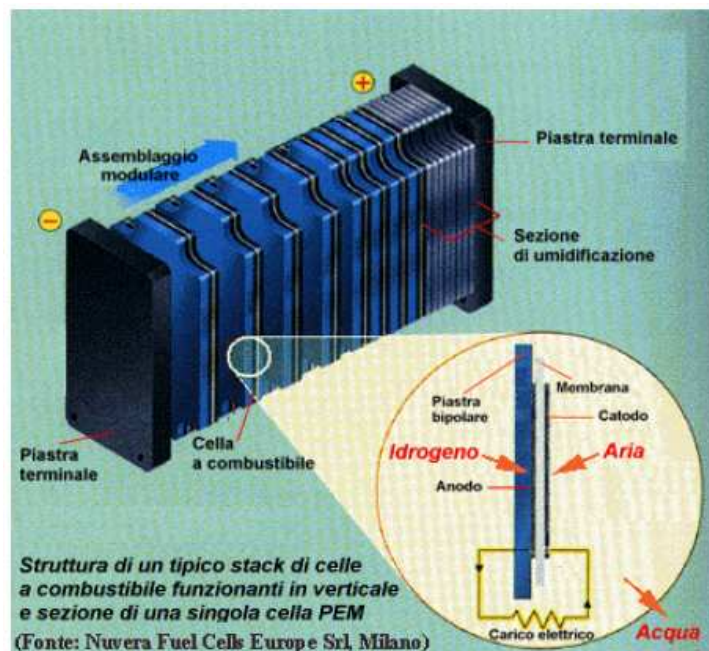
dalla NASA negli anni '60 venivano usati 4 mg di platino per  $\text{cm}^2$ , mentre oggi si è arrivati sotto i 0,5  $\text{mg}/\text{cm}^2$ .

## 1.8 Assemblaggio stack

La differenza di potenziale che si raccoglie ai capi di una PEM è di 0.7-0.8 Volt, con correnti comprese fra 300 e 800  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ; in genere, però, si richiedono voltaggi superiori, per cui le celle vengono montate in serie, tramite dei piatti bipolari, in modo da formare delle pile o 'stack'.



Inoltre, più pile possono essere assemblate per ottenere generatori della taglia desiderata. Il complesso membrana-elettrodi, però, non è sufficiente, da solo, ad assicurare il funzionamento ottimale del sistema: occorrono degli elementi ausiliari che rendano possibile la distribuzione di combustibile e comburente, nonché l'evacuazione della corrente prodotta. A tale scopo vengono utilizzate le piastre bipolari che, mentre da un lato servono da collettori dei gas (idrogeno e ossigeno-aria) agli elettrodi, dall'altra sono conduttori elettrici e quindi consentono agli elettroni prodotti all'anodo di fluire attraverso il circuito esterno e di rientrare nella pila dalla parte del catodo. A questo punto la pila è completa; un insieme di elementi così costituiti vengono assemblati in serie ed agli estremi vengono poste due piastre terminali che vengono poi connesse al circuito esterno.

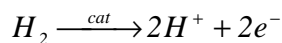


## 1.9 Termodinamica delle celle ad elettrolita polimerico

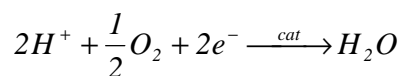
Una cella a combustibile ad elettrolita polimerico si basa, come tutte le Fuel Cell, sul fenomeno chimico dell'ossidazione-riduzione.[2.3] Senza ledere la generalità facciamo in questa sede riferimento al caso di celle ad idrogeno, ricordando che i concetti espressi hanno una validità del tutto generale estendibile alle celle a metanolo.

Una reazione di ossido-riduzione spontanea si realizza attraverso il passaggio di elettroni da una specie chimica all'altra; se questi elettroni, anziché trasferirsi direttamente alla specie che viene ridotta, sono costretti ad attraversare un conduttore metallico esterno, allora produrranno una corrente elettrica. In tal modo la variazione di energia associata alla reazione chimica, cioè la variazione di energia tra lo stato iniziale dei reagenti (idrogeno e ossigeno gassosi) e quello finale (acqua), viene trasformata in elettricità.

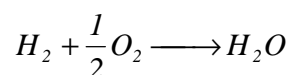
Per ogni mole di  $H_2$  che reagisce, sul circuito esterno circolano  $2N$  elettroni, dove  $N$  è il numero di Avogadro. Infatti le reazioni che avvengono all'anodo e al catodo sono:



e



ovvero la reazione somma:



dove  $e$  è la carica in modulo dell'elettrone, mentre la carica complessiva che passa attraverso il circuito esterno è pari a  $-2F$ , dove  $F$  è la costante di Faraday (96498 C). Pertanto, detta  $E$  la tensione della cella, il lavoro elettrico compiuto è pari a  $-2 F E$ .

Se il sistema è reversibile, isoterma e isobara il lavoro elettrico per unità di mole di  $H_2$ , che nel nostro caso è l'unica forma di lavoro utilizzabile, sarà uguale alla variazione di energia libera molare di Gibbs  $\Delta \bar{g}_f$ . Questa è definita come l'energia libera molare di formazione dei prodotti meno quella dei reagenti.

Si ricordi che:

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (\text{sistema isoterma}) \quad (1)$$

Inoltre:

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (\text{sistema isobara}) \quad (2)$$

Dalla prima legge della termodinamica si ha:

$$dU = dL^{\text{tot}} + dQ \quad (3)$$

dove  $dL$  è il lavoro fatto sul sistema e  $dQ$  è il calore ceduto al sistema.

Dalla seconda legge della termodinamica, in ipotesi di reversibilità si ha invece:

$$TdS = dQ. \quad (4)$$

Sostituendo nella (3), l'espressione di  $dU$  in funzione di  $dG$ , derivante dalla (1), (2) e (4) si ha :

$$dU = dG - PdV + \cancel{dQ} = dL^{\text{elettrico}} + dL^{\text{volume}} + \cancel{dQ}$$

ma

$$dL^{\text{volume}} = - PdV$$

dove il segno meno nasce dal fatto che si sta considerando  $dL$  il lavoro fatto sul sistema.

E così si ottiene:

$$dG = dL^{\text{elettrico}}$$

Uguagliando i due termini di energia si ha:

$$\Delta \bar{g}_f = -2FE$$

Di conseguenza la tensione termodinamica è pari a:

$$E = -\frac{\Delta \bar{g}_f}{2F} \quad (5)$$

i valori di  $\Delta \bar{g}_f$  sono tabellati in funzione della temperatura, della pressione e dello stato di aggregazione dell'acqua e risultano essere negativi, di conseguenza il valore di  $E$  risulta positivo. Si noti che il segno del lavoro elettrico è negativo, il che significa che la cella produce lavoro. Ad esempio una fuel cell a idrogeno



operante a 200°C ha un  $\Delta \bar{g}_f = -220 \text{ kJ}$  e quindi  $E = 1.14$  volt che è in generale il tipico ordine di grandezza della tensione di cella.

## 1.10 Efficienza di una PEM

Sulla base delle ipotesi sin qui fatte (reversibilità) non è significativo definire l'efficienza come rapporto tra l'energia elettrica prodotta e la variazione di energia libera di Gibbs, in quanto essa sarebbe unitaria.

Molto più significativa è l'efficienza definita come rapporto tra l'energia elettrica prodotta (per mole di carburante) e il calore prodotto dalla combustione dello stesso carburante. Quest'ultimo a pressione costante è dato da  $-\Delta \bar{h}_f$ .

In questa definizione è importante specificare lo stato di aggregazione dell'acqua prodotta. Infatti se l'acqua è prodotta allo stato vapore, il calore liberato (a parità di  $T$  e  $P$ ) è minore del caso di acqua allo stato liquido, in quanto parte del calore è impiegato per la vaporizzazione della stessa; tale differenza è pari all'entalpia molare di vaporizzazione. L'efficienza massima, nota anche come efficienza termodinamica, è quindi pari a:

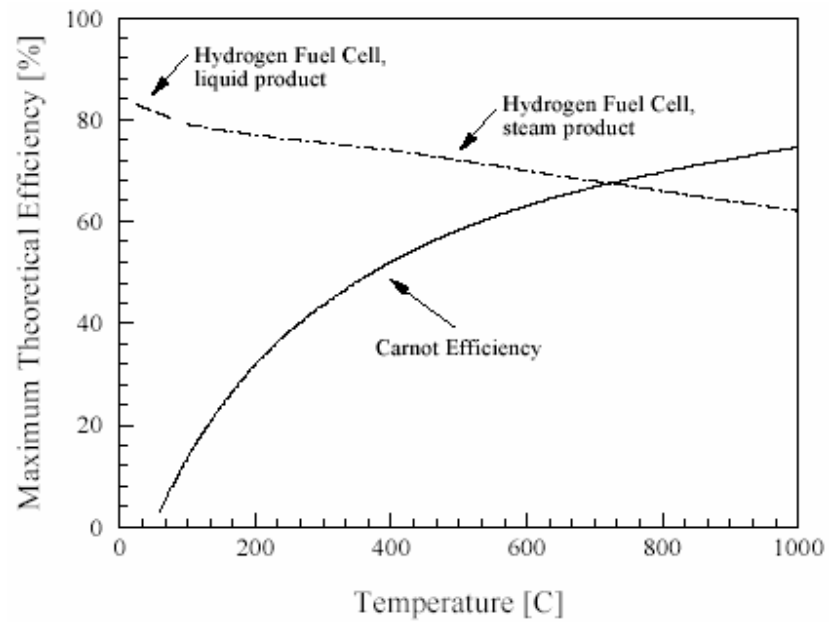
$$\eta_{Max} = \frac{\Delta \bar{g}_f}{\Delta \bar{h}_f} \times 100$$

Sebbene il valore di  $\eta_{\text{Max}}$  cresca al diminuire della temperatura, il che suggerirebbe un funzionamento delle fuel cell a basse temperature, poiché le perdite di voltaggio crescono a  $T$  minori, in pratica il potenziale delle fuel cell è maggiore a  $T$  più alte.

Appare quindi evidente il legame tra la massima tensione di cella EMF e la sua  $\eta_{\text{Max}}$ ; infatti dalla (5) se tutta l'entalpia dell'idrogeno viene trasformata in energia elettrica, allora EMF è data da:

$$E = \frac{-\Delta \bar{h}_f}{2F}$$

$E$  sarà pari a 1.48 V considerando il potere calorifico superiore dell'idrogeno (HHV), mentre sarà pari a 1.25 V considerando il potere calorifico inferiore (LHV). Questi sono i valori di potenziali ottenibili in caso di sistema che lavori al 100% di efficienza.



L'efficienza di cella  $E_c$  sarà data dunque da:

$$E_c = \frac{V_c}{1.48} 100\%$$

definendo un coefficiente di utilizzazione del carburante  $\mu_f$  come il rapporto tra la massa di carburante reagito in cella e la massa di carburante alimentato alla cella, l'efficienza della fuel cell  $\eta$  sarà data da:

$$\eta = \mu_f \frac{V_c}{1.48} 100\%$$

nel caso ci si riferisca al HHF, mentre per il caso del LHV è sufficiente sostituire 1.25 a 1.48. Una buona stima per  $\mu$  è 0.95, il che permette di stimare alquanto accuratamente l'efficienza di una fuel cell, da una semplice misura del suo voltaggio.

## 1.11 Caratteristica elettrica di una PEM

Ogni cella si caratterizza, a seconda della propria composizione e struttura, di determinati andamenti della tensione in funzione della densità di corrente.

Per valutare il lavoro ottenibile da una cella PEM, si prende in considerazione l'energia libera di Gibbs. Tramite la cella la variazione di energia libera (negativa se la reazione è spontanea) si trasforma in lavoro elettrico.

Quindi:

$$L_{ut} = nFE_{rev} = -\Delta G$$

dove  $n$  è il numero di moli equivalenti di elettroni coinvolti nella reazione globale (il numero di moli di elettroni per moli di idrogeno nelle PEM è, quindi, 2),  $F$  è la costante di Faraday (96487 C/moli),  $E_{rev}$  è la f.e.m. e  $\Delta G$  è la variazione di energia libera.

Ricordando che:

$$\Delta G = \Delta H - TS$$

alla pressione di una atmosfera e con concentrazioni unitarie dei reagenti, imponendo la condizione di reversibilità otteniamo per una PEM alimentata ad idrogeno e ossigeno che produce acqua in forma liquida:

$$\Delta G = \Delta H - TS = -285800 \frac{J}{mol} - (298K) \cdot \left( -163.2 \frac{J}{mol \cdot K} \right) = -237200 \frac{J}{mol}$$

Quindi:

$$E_{rev} = - \left( - \frac{237200 \frac{J}{mol}}{2 \cdot 96487 \frac{C}{mol}} \right) = 1.229V$$

La  $E_{rev}$  (in seguito  $E_o$ ) così calcolata rappresenta la tensione massima ottenibile dalla cella, tuttavia questa è solo un valore teorico, valido quando non si ha alcun carico, ossia per una corrente nulla.

Quando è presente una circolazione di corrente insorgono dei fenomeni di polarizzazione che inducono una diminuzione dell'energia elettrica ottenibile.

Inoltre, quando le concentrazioni e le pressioni non sono quelle standard, la  $E_{rev}$  si modifica secondo la legge di Nernst:

$$E = E_0 - \frac{RT}{2 \cdot F} \ln \left( \frac{1}{[H_2] \cdot \sqrt{[O_2]}} \right)$$

Gli effetti della temperatura e della pressione, invece, possono essere analizzati considerando la variazione dell'energia libera di Gibbs al variare dei medesimi parametri.

Poiché la variazione di entropia nella reazione fra idrogeno ed ossigeno è negativa, il potenziale reversibile di cella decresce all'aumentare di temperatura di circa 0.84 mV/°C (considerando come prodotto l'acqua liquida).

Per la stessa reazione la variazione di volume è negativa, quindi un aumento di pressione comporta un aumento del potenziale reversibile di cella.

Un aumento di temperatura migliora però la performance reali della cella poiché ne aumenta la velocità di reazione, riduce la polarizzazione ohmica migliorando la conducibilità dell'elettrolita, accresce i fenomeni di trasporto e la tolleranza alle impurità. L'alta temperatura tuttavia causa problemi di corrosione, di degradazione degli elettrodi e perdite nell'elettrolita dovute all'evaporazione; esiste quindi una temperatura che massimizza la tensione ottenibile agli elettrodi. Anche un aumento di pressione ha effetti positivi, poiché aumenta i fenomeni di trasporto, ed inoltre riduce le perdite nell'elettrolita dovute all'evaporazione. Tuttavia, l'alta pressione crea problemi ai materiali costituenti la cella, che richiedono un maggiore controllo sulle pressioni differenziali.

Attraverso le leggi di Faraday, che asseriscono che la massa di una sostanza prodotta o consumata ad un elettrodo è proporzionale alla quantità di carica elettrica che ha attraversato la cella, e che masse equivalenti di sostanze diverse vengono prodotte o consumate ad un elettrodo dal passaggio di una quantità

definita di carica elettrica attraverso la cella, si può ricavare facilmente la relazione che lega la corrente alla quantità di idrogeno consumata:

$$F_{H_2} \left[ \frac{mol}{s} \right] = \frac{I \left[ A = \frac{C}{s} \right]}{2 \cdot F \left[ \frac{C}{mol} \right]}$$

dove  $F_{H_2}$  è la portata molare di idrogeno,  $I$  la corrente,  $F$  la costante di Faraday (96.487 C/mol), mentre il 2 al denominatore del secondo membro è dovuto al fatto che nella reazione di riduzione da ogni mole di idrogeno se ne sviluppano 2 di elettroni.

Abbiamo visto come sia possibile ricavare la tensione teorica di circuito aperto, tuttavia una volta realizzata e messa in funzione, una fuel cell presenta una tensione anche a circuito aperto che è minore di  $E_o$ . Con l'aumentare della densità di corrente, poi, la tensione di cella continua a scendere seguendo una curva caratteristica tipica.

Le cadute di tensione in una PEMFC sono dovute ai seguenti fenomeni:

1. cinetica interfacciale catodica limitata, che determina alte cadute di tensione prevalentemente nelle regioni a bassa densità di corrente, sia con catodo ad aria che ad ossigeno;
2. conduttività protonica limitata nello strato catalizzatore e nella membrana elettrolitica; nel caso di catodo ad ossigeno le cadute ohmiche all'interno della membrana costituiscono la maggior frazione di cadute misurate nel range di correnti di interesse;

3. cinetica interfacciale anodica, che determina una caduta di tensione lineare con la densità di corrente a causa dell'elevato scambio di densità di corrente per l'elettro-ossidazione dell'idrogeno; tuttavia, queste cadute risultano molto piccole se confrontate con le altre;
4. trasporto di massa catodico limitato, particolarmente nel caso di catodo ad aria, che determina una rapida diminuzione della tensione di cella con la densità di corrente; questa limitazione di diffusione porta a effetti pseudo resistivi per moderate densità di corrente e l'apparizione di correnti limite per alte densità di corrente;
5. "inondazione" catodica, quando l'acqua prodotta dalla reazione catodica non è rimossa efficacemente dalla cella; conseguentemente l'eccesso di acqua liquida porta ad uno scarso trasporto di ossigeno attraverso l'elettrodo; questo fenomeno, con celle ottimizzate, avviene tipicamente in catodi ad ossigeno per densità di corrente molto elevate, che non possono essere raggiunte se il catodo è alimentato ad aria.

Si evince immediatamente che le cadute maggiori sono dovute a fenomeni legati al catodo o alla membrana, anche se quest'ultima nelle versioni più sviluppate, risultando più sottile, garantisce resistenze non elevate neanche ad alte densità di corrente.

La cinetica del catodo è ben descritta dall'equazione di Buthler-Volmer, che mostra, sotto l'ipotesi di trascurabilità delle perdite anodiche, come la corrente della reazione elettrochimica, oltre che dalla concentrazione dei reagenti, dipende dalla differenza di potenziale tra catalizzatore ed elettrolita:



$$j_r = j_0 \cdot A_r \cdot \left\{ \frac{p_1}{p_{10}} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]_0} \cdot e^{\left(\frac{n}{b}\right)} - 1 \right\}$$

$$\eta = E_{0C} - \Delta\phi_{cl} = E_0 - V_{cella} - R_{ohm} \cdot j$$

dove  $j_r$  è la corrente di reazione,  $j_0$  la corrente di scambio,  $A_r$  la superficie effettiva dell'elettrodo per unità di superficie geometrica,  $p_1$  la pressione parziale dell'ossigeno,  $p_{10}$  la pressione parziale dell'ossigeno in assenza di corrente,  $[H^+]_0$  la concentrazione protonica a vuoto,  $[H^+]$  la concentrazione protonica,  $\eta$  la sovratensione catodica,  $b$  la pendenza di Tafel,  $E_{0C}$  il potenziale catodico,  $\Delta\phi_{ce}$  la differenza di potenziale catalizzatore-elettrolita,  $E_0$  la tensione a circuito aperto,  $V_{cella}$  la tensione di funzionamento della cella,  $R_{ohm}$  la resistenza ohmica interna,  $j$  densità di corrente di cella.

Più in generale, si può affermare che in una cella PEM vi sono quattro diversi fenomeni di polarizzazione:

- **Polarizzazione di attivazione:** affinché una reazione abbia luogo, occorre che essa superi una soglia energetica chiamata energia di attivazione. Questa polarizzazione rappresenta il potenziale da superare affinché le reazioni abbiano luogo alla velocità voluta. Quindi tale polarizzazione è legata alla velocità delle reazioni chimiche. Nel caso di reazioni elettrochimiche:

$$\eta_{act} = 50 - 100mV$$

La sua valutazione è ottenibile tramite l'equazione di Tafel, ottenuta linearizzando l'equazione di Butler-Volmer:

$$\eta_{\text{act}} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0}$$

dove  $\alpha$  (su cui torneremo nell'appendice uno) è il coefficiente di trasferimento di carica e  $i_0$  è la densità di corrente di scambio.

Analizziamo maggiormente in dettaglio la causa del termine di polarizzazione. Ogni reazione all'elettrodo è caratterizzata da una semireazione di ossidazione e dalla sua reazione inversa, da non confondere con l'altra semireazione all'altro elettrodo. Consideriamo ad esempio la reazione di ossidazione dell'idrogeno ad  $H^+$ . Un primo protone passerà nell'elettrolita in quanto è entropicamente impossibile che ciò non accada, nel fare questo si creerà una carica positiva nell'elettrolita ed una negativa nell'elettrodo. Pertanto il secondo  $H^+$  troverà un campo elettrico che si opporrà al suo ingresso nell'elettrolita. Il campo andrà progressivamente aumentando con l'aumento di protoni introdotti nell'elettrolita e si formerà un double layer capacitivo. Nel contempo si realizzerà anche la semireazione inversa fino a che non si stabilirà una condizione di equilibrio caratterizzata dall'instaurazione di un campo elettrico associato al double layer capacitivo all'interfaccia elettrodo-

elettrolita in corrispondenza del quale il flusso netto delle due reazioni è uguale in modulo. La corrente associata alle due semireazioni (uguale ed opposta per esse) definisce la corrente di scambio. Perchè si realizzi la semireazione di interesse e si abbia al netto una  $i$  non nulla si deve pertanto vincere la caduta di tensione della capacità del double layer. Tale tensione è quella che deve essere data nel caso di celle di elettrolisi ed è quella che viene sottratta alla tensione di cella nel caso di celle elettrochimiche. La caduta di tensione (ovvero la sovratensione da vincere) sarà tanto maggiore al crescere di  $i$  ma sarà anche minore al crescere di  $i_0$  (intuitivamente se le due semireazioni sono più veloci è più semplice ottenere una condizione di equilibrio). Questo si ottiene dall'equazione di Butler-Volmer (riportata in appendice 1), ma che comunque in intorni plausibili di correnti nette nulle è linearizzata dall'equazione di Tafel (valida solo per  $i > i_0$ ). Si noti che per aumentare  $i_0$  si deve agire utilizzando catalizzatori (PT, PD) costosi e su  $T$  ( $T$  agisce anche negativamente sulla sovratensione secondo la stessa equazione di Tafel nel termine  $RT$  ma questo effetto non prevale).

- **Polarizzazione ohmica:** questo tipo di polarizzazione rappresenta la caduta di tensione dovuta alle perdite ohmiche. Tali perdite sono dovute alla resistenza opposta al flusso degli elettroni dal materiale degli elettrodi e al flusso degli ioni dall'elettrolita. Poiché le maggiori perdite si hanno a causa della resistenza dell'elettrolita, esse possono essere ridotte avvicinando i due elettrodi, ossia riducendo lo spessore dell'elettrolita.

Le perdite per polarizzazione ohmica possono essere espresse dalla seguente equazione:

$$\eta_{ohm} = iR$$

dove  $i$  è la corrente che scorre attraverso la cella, e  $R$  è la resistenza totale della cella.

- **Polarizzazione di concentrazione:** questo tipo di polarizzazione è legata ai fenomeni di trasporto di massa che inibiscono la reazione agli elettrodi, ossia si manifestano quando la velocità di alimentazione dei reagenti e/o la velocità di rimozione dei prodotti di reazione è più bassa di quella corrispondente alla densità di corrente  $i$  a cui sta funzionando la cella. La polarizzazione di concentrazione è espressa dall'equazione:

- 

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right)$$

dove  $i_L$  è la corrente limite che può essere sostenuta dalla concentrazione dei reagenti; più precisamente per una data corrente  $i$  si instaurerà un flusso di massa sui reagenti che deve almeno uguagliare il flusso stechiometricamente associato alla suddetta corrente. Tale flusso determina un profilo di concentrazione decrescente tra l'alimentazione e

l'interfaccia elettrodo-elettrolita. Di conseguenza la concentrazione efficace per la determinazione del potenziale secondo la legge di Nernst è una funzione decrescente di  $i$  per una data alimentazione agli elettrodi. La corrente  $i_L$  è quella corrispondente al flusso massimo per una data alimentazione ottenuto quando la concentrazione da inserire nella legge di Nernst diventa nulla. Si osservi che non è possibile aumentare indefinitamente  $i_L$  agendo sull'alimentazione, perchè c'è un limite associato alla quantità di catalizzatore utilizzato oltre a limiti derivanti da eventuali fenomeni di flooding. Pertanto  $i_L$  sarà il valore minimo tra quelli derivanti da questi fenomeni.

- **Polarizzazione di crossover:** tale fenomeno è associato al passaggio di reagente attraverso l'elettrolita. In particolare il fenomeno non è significativo per l'idrogeno nelle celle  $H_2/O_2$ , ma tale effetto diviene particolarmente negativo per le celle a metanolo in quanto quest'ultimo si avvale degli stessi cammini percolativi del protone. Concettualmente questo tipo di caduta di tensione deriva dalla polarizzazione di attivazione, in quanto il reagente portandosi all'altro elettrodo attraverso l'elettrolita reagisce determinando la conseguente caduta di attivazione, senza fra l'altro consentire agli elettroni di circolare sul circuito esterno. In quest'ottica tali perdite sono presenti anche a circuito aperto e possono essere inserite nell'equazione delle cadute di attivazione aggiungendo alla corrente di carico  $i$  la corrente fittizia di crossover  $i_n$ :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i + i_n}{i_0}$$

Le polarizzazioni sopra indicate possono interessare sia l'anodo che il catodo quindi, poiché le polarizzazioni agiscono sempre nel senso di aumentare il potenziale dell'elettrodo dove avviene la reazione di ossidazione (anodo) e di abbassare il potenziale dell'elettrodo dove avviene la reazione di riduzione (catodo), si ottiene :

$$V_{anodo} = E_{anodo} + |\eta_{anodo}|$$

e

$$V_{catodo} = E_{catodo} - |\eta_{catodo}|$$

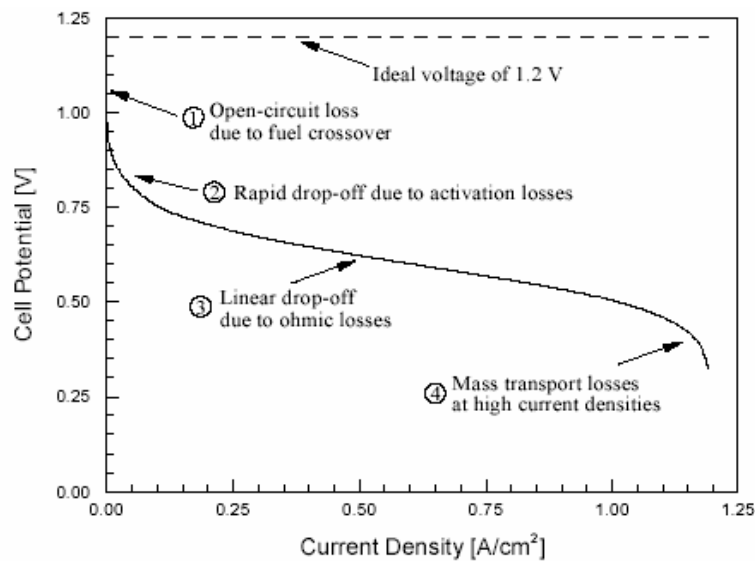
dove  $\eta_{anodo}$  e  $\eta_{catodo}$  rappresentano la somma delle polarizzazioni di concentrazione ed attivazione agenti rispettivamente su anodo e catodo.

Il potenziale di cella può quindi essere espresso:

$$V_{cella} = V_{catodo} - V_{Anodo} - R \cdot i = E - \eta_{conc} - \eta_{ohm} - \eta_{act}$$

dove nel termine di attivazione si intende inserito anche il termine di crossover.

Si osserva perciò un allontanamento dalla condizione ideale di funzionamento, come si può anche osservare dal grafico seguente, in cui è riportata, inoltre, una tipica curva tensione-densità di corrente, nella quale sono indicate le zone ove i vari tipi di polarizzazione sono preminenti. [4]



Curva caratteristica tensione/densità di corrente in una cella a combustibile PEM

In base alla curva tensione corrente è possibile ricavare il valore della potenza elettrica [1]. Tuttavia con tali sistemi solitamente si lavora nella parte centrale della caratteristica tensione-corrente, ossia nella parte in cui la cella ha un comportamento di tipo resistivo (lineare).

Sostituendo alla tensione il suo valore approssimato  $E_r$ , avremo:

$$E = E_r - R \cdot I$$

La potenza elettrica disponibile sarà data da:

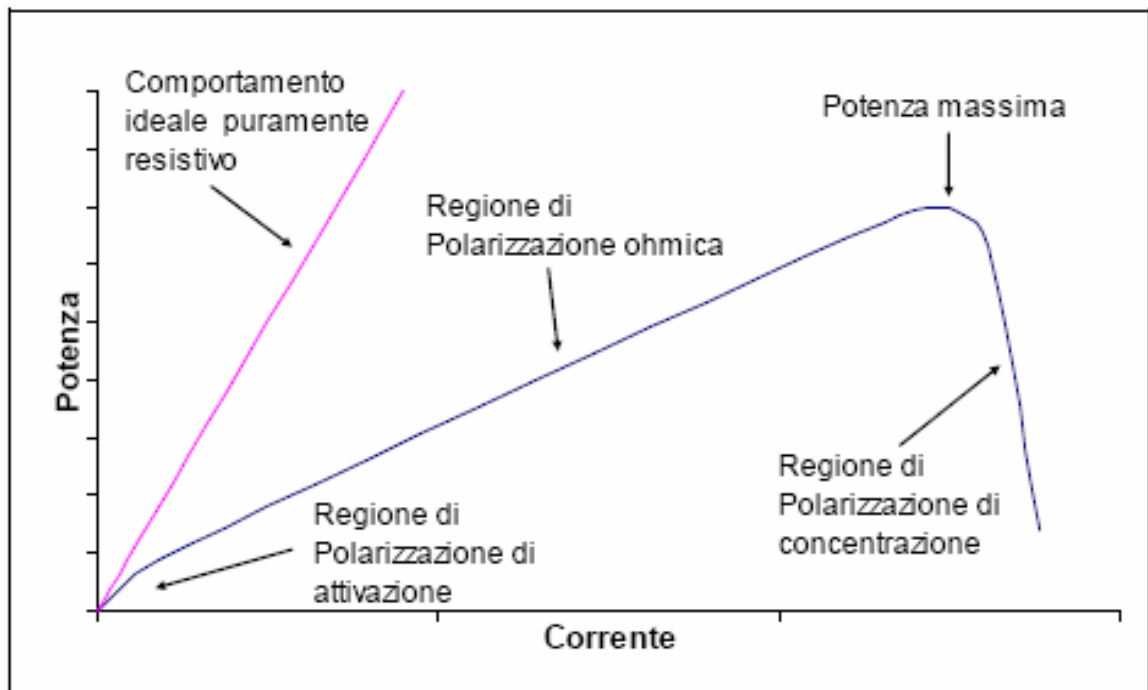
$$P_{elettrica} = E_r \cdot I - R \cdot I^2$$

Da questa si possono calcolare sia il valore della potenza massima, sia le corrispondenti condizioni di tensione e corrente:

$$P_{elettrica,MAX} = \frac{E_r^2}{4R}, I = \frac{E_r}{2R}, E = \frac{E_r}{2}$$

In pratica, la massima potenza si ha per un valore di tensione pari alla metà della tensione a vuoto.





Andamento della potenza in una cella a combustibile PEM

Anche il rendimento elettrochimico risente del fatto che la cella a carico presenta una minore d.d.p., dovuta ai fenomeni di polarizzazione che aumentano con il crescere della corrente. Il rendimento elettrochimico, anche detto di tensione, definito come il rapporto fra la tensione a vuoto e quella a carico, è:

$$\eta_v = \frac{V}{E_{rev}}$$

Il rendimento complessivo di una PEM e, più in generale, di tutte le Fuel Cell è dato dal rapporto fra l'energia elettrica in uscita e l'energia sprigionata dalla

reazione chimica: questo implica che in esso sono contenuti i contributi dovuti al rendimento termodinamico, a quello di tensione, sopra menzionato, ed a quello di utilizzo del combustibile:

$$\eta_{cella} = \eta_T \cdot \eta_V \cdot \eta_C$$

Il rendimento termodinamico è dato, nell'ipotesi di trasformare tutta l'energia elettrochimica in energia elettrica, dal rapporto fra la variazione di energia libera e la variazione di entalpia:

$$\eta_T = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

Il valore di questo rendimento dipende dalle reazioni che intervengono all'interno della cella, nonché dalla temperatura considerata; nel caso ideale in cui idrogeno puro reagisca con ossigeno puro in condizioni standard (25 °C, 1 atm), si ha un rendimento dell'83%. Questo valore diminuisce in seguito ad un aumento di temperatura, attestandosi attorno al 78 % a 100 °C: ciò è dovuto all'aumento di entropia.

Il coefficiente di utilizzo del combustibile rappresenta il rapporto fra la quantità totale dei reagenti introdotti nel sistema e quella dei prodotti della reazione. In

pratica, esso risulta essere il rapporto fra la corrente che la cella realmente eroga ( $I_{\text{cons}}$ ) e la corrente che essa erogherebbe se ci fosse una conversione elettrochimica completa, ( $I_m$ ).

Quindi:

$$\eta_c = \frac{I_{\text{cons}}}{I_m}$$

dove  $I_m$  è calcolata secondo la relazione di Faraday:

$$I = \left( \frac{dn_e}{dt} \right) \cdot F = 2 \cdot \left( \frac{dn_{H_2}}{dt} \right) \cdot F$$

in cui  $n_e$  è il numero di moli equivalenti di elettroni coinvolti nella reazione globale,  $n_{H_2}$  è il numero di moli di idrogeno di alimentazione,  $I$  la corrente,  $F$  la costante di Faraday (96.487 C/mol).

$I$  sarà data da:

$$I = \eta \cdot \left( \frac{dn_e}{dt} \right) \cdot F = 2 \cdot \eta \cdot \left( \frac{dn_{H_2}}{dt} \right) \cdot F$$

## 1.12 Vantaggi dei sistemi di generazione a celle a combustibile

Per concludere, nel presente paragrafo vengono riassunti i principali pregi dei sistemi di generazione a celle a combustibile, cercando di mettere in luce i motivi che stanno conducendo al loro crescente sviluppo.

**Rendimento:** I rendimenti elettrici degli impianti alimentati direttamente ad idrogeno sono dati dal prodotto del rendimento di cella per quello della sezione di condizionamento della potenza:

$$\eta = \eta_{cella} \cdot \eta_{convertitori}$$

avendo i convertitori un rendimento molto elevato, l'efficienza complessiva di questi impianti è legata soprattutto al tipo di celle utilizzate.

Gli impianti che prevedono la sezione di conversione del combustibile, hanno rendimenti molto più bassi, in quanto si ha l'influenza dell'efficienza del modulo di fuel processing:

$$\eta = \eta_{cella} \cdot \eta_{convertitori} \cdot \eta_{F.P}$$

Entrambi i casi, però, presentano un rendimento praticamente indipendente dalla taglia, diversamente dai sistemi convenzionali la cui efficienza diminuisce al decrescere della taglia.

Bisogna evidenziare, inoltre, che il rendimento rimane pressoché costante anche al variare del carico elettrico alimentato, in un intervallo che va dal 30 al 100%.

**Impatto ambientale:** Tali tecnologie presentano un ridotto impatto ambientale dovuto a bassissime emissioni inquinanti anche in assenza di specifici sistemi di controllo degli esausti (le emissioni sono nulle se il combustibile primario utilizzato è l'idrogeno).

Le emissioni acustiche sono minime per l'assenza di importanti organi in movimento (ad esclusione dei sistemi di pompaggio e ricircolo dei gas).

**Gestione operativa:** Garantiscono una buona affidabilità e bassa manutenzione grazie alla mancanza di parti in movimento: i componenti più critici per quanto concerne la durata media di vita risultano essere le celle, anche se la ricerca in questo ambito sta avendo buoni risultati.

**Diversificazione del combustibile:** La flessibilità nella scelta del combustibile da utilizzare è grande: a seconda della filiera tecnologica utilizzata, si possono impiegare idrogeno (auspicabile), gas naturale, biogas, gas di discarica, gas da carbone, metanolo e altri combustibili fossili opportunamente trattati.

**Possibilità di cogenerazione:** Il calore espulso può essere utilizzato a scopi cogenerativi con modalità differenti a seconda della temperatura disponibile. Si

potrà, quindi, avere vapore o acqua calda da utilizzare, ad esempio, per il riscaldamento, il condizionamento, o per usi sanitari.

**Modularità:** I sistemi a celle a combustibile sono disponibili con taglie di potenze molto variabili, permettendo quindi la realizzazione di impianti capaci di soddisfare molteplici esigenze d'applicazione.

E' possibile, inoltre, adeguare l'impianto nel tempo, qualora si verifichi una crescita della domanda, operando così investimenti graduati negli anni.

Il basso impatto ambientale permette oltretutto una maggiore versatilità nella scelta dei siti di installazione, comprese le zone densamente abitate e con ristretti vincoli di tutela del territorio.

**Continuità:** Hanno la capacità di offrire alti rendimenti ed un'elevata "power quality" (potenza di qualità) sotto il profilo della continuità, disponibilità, possibilità di regolazione locale della potenza attiva e reattiva, pronta risposta alle variazioni di carico: gli impianti alimentati ad idrogeno puro rispondono, infatti, abbastanza rapidamente ai transitori, mentre quelli con il sistema di trattamento del combustibile, più lenti dinamicamente, vengono dotati di un sistema di accumulo, generalmente elettrico (batterie), che garantisce comunque un ottimale andamento nei confronti della flessibilità del carico.

## Riferimenti bibliografici

[1] EG&G Services Parsons, Fuel Cell Handbook (fifth edition)

[2] J.Larminie, A.Dicks, Ed Wiley, LTD: Fuel Cell System Explained

[3] Ralph E. With, J.O'M. Bocris, Brian E. Conway, Ernest Yeager, Ed Plenum Press: Comprehensive Treatise of Electrochemistry Volume 8

[4] <http://www.iesvic.uvic.ca/library/publications/Dissertation-Berning.pdf>

## **Capitolo 2**

### **Fenomeni di trasporto**

#### **2.1 Cenni teorici sui fenomeni di trasporto**

Il primo ad osservare che, nelle stesse condizioni di pressione e temperatura, gas diversi permeavano con velocità diverse attraverso una membrana di gomma naturale fu Mitchell nel 1831, successivamente Graham nel 1866 condusse uno studio sistematico al termine del quale formulò una descrizione del fenomeno di permeazione, inteso come un meccanismo di solubilizzazione-diffusione che a tutt'oggi è alla base di qualsiasi interpretazione fenomenologica. [1,2,3,4]

Graham sostiene che il processo secondo cui le molecole di sostanze a basso peso molecolare permeano attraverso una membrana polimerica, sottoposta ad un gradiente di concentrazione, si compone di tre fasi distinte:

1. Adsorbimento/dissoluzione
2. Diffusione
3. Desorbimento/evaporazione

La prima consiste nello scioglimento del penetrante nella zona ad alta concentrazione o ad alta pressione parziale, la seconda nella diffusione di quest'ultimo attraverso la membrana, nella terza, il penetrante evapora nella zona a bassa concentrazione o bassa pressione parziale (Fig. 1).



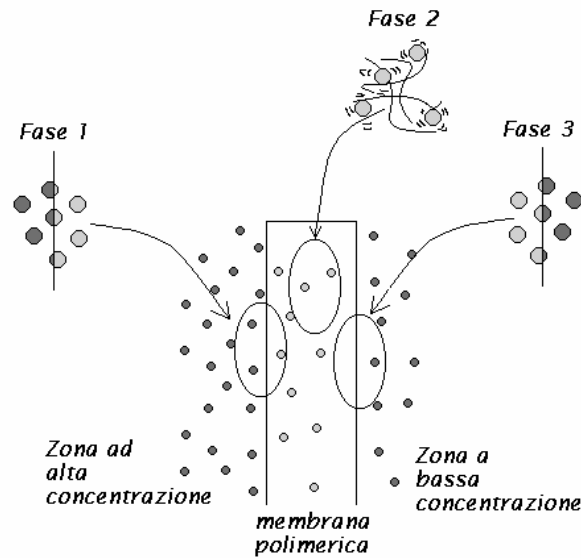


Fig.1 Processo di permeazione

Il flusso di penetrante attraverso la membrana è legato alla differenza di pressione dal coefficiente di permeabilità  $P$ :

$$J = P \frac{\Delta p}{\ell} \quad (1)$$

dove  $\ell$  è lo spessore della membrana.

Il coefficiente di permeabilità fornisce una misura diretta del flusso senza però fornire nessuna informazione sul modo secondo cui le molecole permeano attraverso la membrana.

Secondo Graham questo dipende dalla velocità con la quale le molecole diffondono all'interno della membrana e dall'affinità termodinamica tra membrana e penetrante.

Dato che il coefficiente di diffusione è indice di quanto il penetrante disciolto è abile nel muoversi attraverso le catene polimeriche e che il coefficiente di solubilizzazione, di par suo, è indice di quanto polimero e penetrante siano affini, ne consegue che per risalire al meccanismo di permeazione è necessario conoscere sia il coefficiente di diffusione sia quello di solubilizzazione.

## 2.2 Processo di solubilizzazione

Il coefficiente di solubilizzazione, come si è detto in precedenza, è indice dell'affinità esistente tra polimero e diffondente ed è definito come il rapporto tra la concentrazione del diffondente all'interno del polimero e l'attività di quest'ultimo nella fase esterna, per cui in condizioni di equilibrio:

$$\mu_{\text{est}} = \mu_{\text{int}} \quad (2)$$

$$\mu_{\text{est}} = \mu_{\text{est}}^0 + RT \ln (a_{\text{est}}) \quad (3)$$

$$\mu_{\text{int}} = \mu_{\text{int}}^0 + RT \ln (a_{\text{int}}) \quad (4)$$

Se si sceglie il medesimo stato standard per entrambe le fasi, ovvero quello del diffondente allo stato puro alla pressione ed alla temperatura di miscelazione, si ottiene:

$$\mu^0_{est} = \mu^0_{int} \quad (5)$$

$$a_{est} = a_{int} \quad (6)$$

$$S = \left( \frac{C_{int}}{a_{est}} \right)_{eq} = \left( \frac{C_{int}}{a_{int}} \right)_{eq} \quad (7)$$

dove  $a_{est} = P_{est}$  nel caso di diffondenti gassosi.

L'interpretazione del fenomeno di solubilizzazione avviene mediante l'analisi dell'isoterma di assorbimento ovvero dell'andamento della concentrazione interna al variare, a temperatura costante, della concentrazione esterna o nel caso di diffondenti gassosi, della pressione esterna.

Gli andamenti possibili dipendono dal tipo e dall'entità delle interazioni molecolari che si instaurano tra polimero e diffondente e sono riconducibili a tre tipi fondamentali di isoterme:

✓ Isoterma lineare ( Henry ):

il diffondente si distribuisce nel polimero senza alterarne drasticamente la struttura ed interagendo debolmente con esso.

✓ Isoterma inizialmente concava verso l'alto:

le molecole di diffondente interagiscono fortemente con il polimero rigonfiandolo e facilitando così l'ingresso di altre molecole.

✓ Isoterma inizialmente convessa verso l'alto:

nel polimero esistono un limitato numero di siti d'interazione specifica con le molecole di diffondente.

Tale interazione può essere di varia natura, ad esempio di tipo fisico nel caso di adsorbimento nei microvuoti congelati nella fase vetrosa, o di tipo chimico nel caso di interazioni con legami a ponte idrogeno.

Naturalmente per valori bassi di concentrazione tutti gli andamenti devono convergere in un comportamento alla Henry poiché, a tali concentrazioni, le interazioni con il diffondente divengono trascurabili e quindi il sistema polimero-diffondente tende all'idealità (Fig. 2).

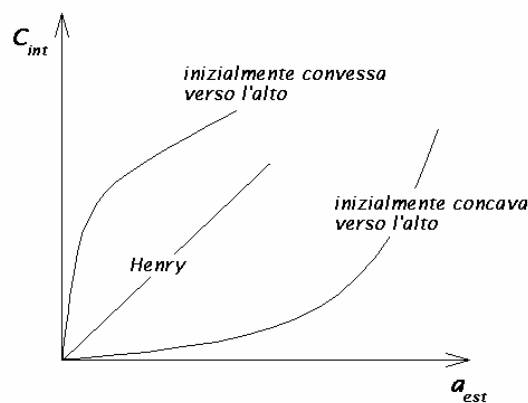


Fig.2

## 2.3 Processo di adsorbimento

Molecole ed atomi possono legarsi alle superfici in due modi :

- Fisicamente (adsorbimento fisico), tra l'adsorbito e la superficie si instaura una debole attrazione a lungo raggio dovuta a interazioni tipo Van der Waals.

Anche se tale l'attrazione risulta debole, l'energia rilasciata alla superficie all'atto dell'adsorbimento è dello stesso ordine di grandezza dell'entalpia di condensazione (20 kJ/mol).

Durante il processo di adsorbimento fisico, l'identità chimica dell'adsorbito rimane intatta.

Non avendo luogo nessuna rottura di legami l'adsorbimento fisico risulta, quindi, un processo termodinamicamente spontaneo ( $\Delta G < 0$ ).

Dato che all'atto dell'adsorbimento si riducono i gradi di libertà traslazionali delle molecole gassose, la variazione d'entropia del processo risulta negativa, ne consegue che la corrispondente variazione d'entalpia deve risultare esotermica.

- Chimicamente (adsorbimento chimico), l'adsorbito si deposita sulla superficie formando dei veri e propri legami chimici. Sebbene nell'adsorbimento chimico entrino in gioco interazioni più forti di quelle relative all'adsorbimento fisico, esso si verifica più difficilmente richiedendo requisiti più severi di compatibilità tra adsorbito e sito di adsorbimento. In alcuni casi straordinari, i legami che si instaurano con la superficie possono essere così forti da dare luogo alla dissociazione dell'adsorbito (adsorbimento dissociativo). L'adsorbimento dissociativo è quindi caratterizzato da un  $\Delta S > 0$ , in tal senso la variazione d'entalpia relativa al processo può anche risultare endotermica.

In entrambi i casi, i contributi energetici dell'adsorbimento dipendono dall'estensione della superficie disponibile all'adsorbimento. Infatti, al ridursi di quest'ultima, non è da escludere la possibilità che le molecole adsorbite possano interagire tra di loro, quando giacciono sulla superficie in prossimità l'una dell'altra.

L'adsorbimento viene trattato nella maniera termodinamica classica assumendo che l'equilibrio si realizza quando il potenziale chimico delle molecole adsorbite, dipendente dal grado di ricoprimento della superficie, uguaglia quello delle molecole in fase gassosa dipendente dalla pressione esterna.

## **2.4 Processo di diffusione**

### **2.4.1 Diffusione di particelle a basso peso molecolare**

Il processo di diffusione è un fenomeno empiricamente descritto dalla legge di Fick:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (8)$$

In tale relazione si trova condensato il concetto che l'origine microscopica del flusso è il movimento stocastico delle particelle, moto browniano, che se la concentrazione non è costante, produce un flusso dalla regione a concentrazione più alta verso quella a più bassa.

Di fatto, ipotizzando un movimento “random fly” per le molecole di diffondente si ottiene:

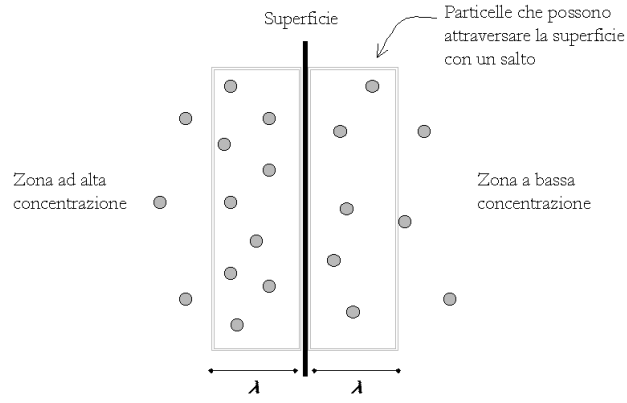


Fig.3

$$J = \frac{l}{S \tau} (p_d \underbrace{S\lambda \rho_{\lambda-x}}_{\substack{\text{n}^\circ \text{ di particelle} \\ \text{presenti a} \\ \text{sinistra}}} - p_s \underbrace{S\lambda \rho_{\lambda+x}}_{\substack{\text{n}^\circ \text{ di particelle} \\ \text{presenti a} \\ \text{destra}}}) \quad (9)$$

dove  $p_d$  e  $p_s$  sono rispettivamente la probabilità di salto verso destra e verso sinistra,  $\lambda$  è la distanza coperta dal salto diffusivo e  $\tau$  è il tempo che intercorre tra due salti.

Dall'ipotesi di movimento alla “random fly” deriva:

$$p_d = p_s = \frac{1}{6}$$

dall'equazione (9) dividendo e moltiplicando il secondo membro per  $2\lambda$  si ottiene:

$$J = -\frac{P_d}{\tau} 2\lambda^2 \left( \frac{\rho_{\lambda+x} - \rho_{\lambda-x}}{2\lambda} \right)$$

e assumendo:

$$2\lambda \approx dx \longrightarrow 2\lambda^2 \approx \lambda^2 \frac{I}{\tau} = \nu$$

$$J = -\frac{I}{6} \nu \lambda^2 \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} \right)$$

$$D = \frac{I}{6} \nu \lambda^2 \tag{10}$$

dove  $\nu$  è la frequenza di salto.

Tale modello fa luce su quale sia l'effetto dei moti browniani nel processo diffusivo ma avendo ipotizzando un moto stocastico per il diffondente si è anche implicitamente ipotizzato che la velocità media delle particelle sia nulla.

Tale schematizzazione è valida solamente in assenza di un potenziale esterno poiché in presenza di quest'ultimo la velocità media di una particella qualsiasi è data dalla seguente relazione:

$$\nu_x = -\frac{I}{\underbrace{\xi}_{F_x}} \frac{\partial U}{\partial x} \tag{11}$$



dove  $\zeta$  è il coefficiente di frizione.

Il caso di un potenziale esterno diverso da zero richiede quindi un'equazione più generale di quella introdotta da Fick che tenga conto non soltanto del flusso stocastico delle particelle ma anche del contributo dovuto alla presenza di un campo di forze.

Tenendo conto di entrambi i contributi, si scrive:

$$J = -D \frac{\partial \rho}{\partial x} - \frac{\rho}{\zeta} \frac{\partial U}{\partial x} \quad (12)$$

poiché in condizioni d'equilibrio, risulta:

$$\rho_{eq}(x) \propto \exp \left[ -\frac{U(x)}{k_B T} \right] \quad (13)$$

infine risulta:

$$J = -\frac{\rho}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x} \underbrace{(k_B T \ln(\rho n(-U)))}_{\mu} \quad (14)$$

$$D = \frac{k_B T}{\zeta}$$

che è l'equazione di Stokes-Einstein.

Tale legge risulta più generale di quella di Fick e mostra che in condizioni di potenziale non zero ciò che deve essere costante all'equilibrio non è la concentrazione ma il potenziale chimico.

### 2.4.2 Parametri che influenzano la diffusione

Sperimentalmente si osserva che al variare della temperatura, in un intervallo in cui non avvengono transizioni di fase, la dipendenza del coefficiente di diffusione dalla temperatura può essere espressa da una legge di tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \exp \left[ - \frac{E_D}{R T} \right] \quad (15)$$

Da tale evidenza sperimentale si sono sviluppate una serie di teorie tese ad esplicitare tale dipendenza in funzione dei parametri molecolari che caratterizzano il sistema.

Tali teorie possono essere suddivise in due grandi categorie:

- ✓ Teorie molecolari, nelle quali si cerca di dare una descrizione microscopica del fenomeno diffusivo basandosi sui movimenti del diffondente, dei segmenti molecolari e sulle forze agenti su di essi.

- ✓ Teorie del volume libero, nelle quali si deriva una relazione tra volume libero, dimensioni caratteristiche del diffondente e coefficiente di diffusione.

## 2.5 Processo di permeazione

Come è stato più volte ripetuto nelle sezioni precedenti, il coefficiente di permeabilità risulta intrinsecamente dipendente dai coefficienti di solubilità e diffusione, secondo il meccanismo proposto da Graham.

Una maniera semplice ed immediata per esplicitare tale dipendenza può essere dedotta da una banale osservazione sperimentale.

Si consideri una membrana polimerica soggetta ad una differenza di pressione di valore qualsiasi:

- ✓ Se la solubilità risulta nulla, il profilo di concentrazione all'interno della membrana risulterà nullo in ogni punto. Ne consegue che, qualunque sia il valore del coefficiente di diffusione, il flusso che si viene ad instaurare all'equilibrio è pari a zero.
- ✓ Risultando il coefficiente di permeabilità proporzionale a tale flusso anch'esso, a sua volta, sarà nullo.
- ✓ Se risulta nullo il coefficiente di diffusione, qualsiasi profilo di concentrazione si instauri, all'equilibrio, all'interno della membrana, il flusso che ne scaturirà sarà nullo comportando anche in questo caso un coefficiente di permeabilità uguale a zero.

Ciò significa che il coefficiente di permeabilità può essere inteso come il prodotto dei parametri che caratterizzano la solubilità e la diffusività, in quanto, l'annullarsi di una di tali grandezze determina l'annullamento anche della permeabilità.

In particolare se consideriamo il caso monodimensionale, il flusso  $J$  è dato da:

$$J = cu_x = c \frac{F}{\xi} = -\frac{c}{\xi} \frac{\partial U}{\partial x}$$

Sostituendo la relazione di Einstein, che lega il coefficiente di frizione alla diffusività termodinamica  $D_t$  e considerando che il potenziale chimico è dato da:

$$U = U_0 + RT \ln(a)$$

si ottiene:

$$J = -D_t \frac{c}{a} \frac{\partial a}{\partial x} = -D_t S \frac{\partial a}{\partial x} = -P \frac{\partial a}{\partial x}$$

Uguagliando l'espressione del flusso calcolato termodinamicamente a quella fenomenologica di Fick, data da:

$$J = -D_i \frac{\partial C}{\partial x}$$

dove compare il coefficiente di diffusione binario (quello tipicamente ricavato da dati sperimentali), si ottiene la relazione tra  $D_i$  e  $D_t$ :

$$D_i = D_t S \frac{\partial a}{\partial c}$$

In particolare i due coefficienti di diffusione coincidono se  $S$  è costante (caso materiali fickiani ideali).

Se  $S$  è funzione di  $c$ , tipicamente lo è anche  $D_i$  e sussiste la seguente relazione:

$$P_{\text{medio}} = D_{\text{medio}} S_{\text{medio}}$$

dove  $P_{\text{medio}}$ ,  $D_{\text{medio}}$  e  $S_{\text{medio}}$  sono i valori medi integrali nell'intervallo di concentrazione corrispondente all'esperimento.

Una prova di permeabilità viene condotta imponendo condizioni al contorno di attività del penetrante costanti nel tempo,  $a_0$  a monte e  $a_l$  a valle della membrana e riportando la quantità di diffondente permeata in funzione del tempo, si ottiene una curva di permeabilità che in genere si presenta come in Fig. 4.

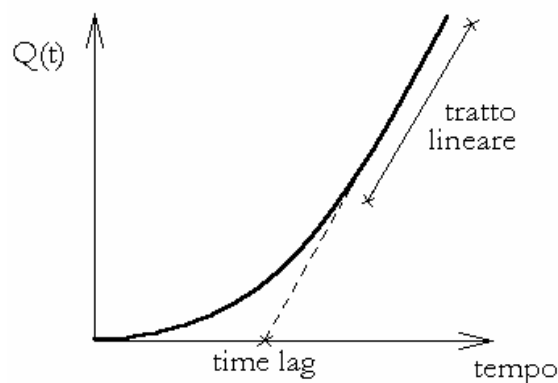


Fig.4

Praticamente tale situazione sperimentale si verifica quando il  $\Delta c/c \ll 1$  condizione verificabile a posteriori.

Nella curva di permeabilità si distinguono due zone:

il transitorio iniziale caratterizzato da un continuo aumento della pendenza e il tratto rettilineo di regime.

Dal tratto finale è possibile stimare il coefficiente di permeabilità, mentre dall'intercetta di tale tratto con l'asse delle ascisse, "time lag", si ottiene una valutazione del coefficiente di diffusione. L'equazione nel caso fickiano ideale per l'andamento a tempi lunghi è la seguente:

$$\frac{Q(t)}{A} = \frac{D_i c_0}{\ell} (t - \text{time lag})$$

dove  $A$  è l'area ortogonale al flusso e  $\text{time lag} = \ell^2 / 6D_i$ .

Nel caso fickiano non ideale è ancora vero che  $\text{time lag} / \ell^2$  è costante, ma in tal caso questo rapporto è funzione dell'intervallo  $[c_0, c_1]$ , in quanto la

diffusività è funzione della concentrazione e nell'espressione del *time lag* compare il valor medio di  $D_i$

Nota la pendenza  $\frac{dp}{dt}$  del tratto stazionario, dividendo per l'area della membrana si può calcolare il flusso che è collegato al coefficiente di permeabilità dalla seguente relazione:

$$J_{ss} \ell = \int_0^l J_{ss} dx = - \int_0^l P \frac{da_{ss}}{dx} dx = - \int_{a_0}^{a_1} P da = P_{exp} (a_0 - a_1) \quad (15)$$

da cui si ottiene, nell'ipotesi che le attività nella fase esterna liquida siano date dalle concentrazioni:

$$P_{exp} = J_{ss} \frac{\ell}{c_1 - c_0}$$

dove  $P_{exp}$  è la permeabilità sperimentale media,  $\ell$  è lo spessore della membrana.

Se il materiale è fickiano ideale  $P_{exp}$  è la permeabilità, altrimenti è una media integrale tra le attività di monte e valle.

Nel caso di un polimero gommoso, solubilità e diffusività sono rispettivamente descritte da due parametri indipendenti  $S$  e  $D$ , per cui risulta:

$$P = D * S \quad (16)$$

Per i polimeri vetrosi e per quelli semicristallini, complicandosi sia il processo di solubilizzazione sia quello di diffusione, risulta molto più difficile esplicitare la dipendenza del coefficiente di permeabilità da tali grandezze.

Di seguito vengono riportati modelli nei quali si è tentato di prevedere la permeabilità in questi casi.

Tali modelli pervengo a relazioni che differiscono dall'equazione (16) solo nella forma, ma non nel contenuto dovendo rispettare il principio di solubilizzazione-diffusione che è alla base del fenomeno di permeazione.

### **2.5.1 Parametri che influenzano la permeabilità**

I parametri fondamentali che influenzano il passaggio di aeriformi in un materiale sono:

- ✓ La natura chimica del polimero;
- ✓ la cristallinità e l'orientamento;
- ✓ il volume libero;
- ✓ la coesione molecolare;
- ✓ la sensibilità all'umidità;
- ✓ la sensibilità alla temperatura.

La natura del polimero e del permeante sono chiaramente i primi fattori da considerare: un polimero polare sarà impermeabile ai composti apolari (come gli idrocarburi) non essendoci alcuna affinità chimica tra le due specie, ma a contatto con un specie polare, si rigonfierà, perderà le sue proprietà meccaniche e trasuderà. Discorso opposto si può fare i polimeri apolari.



Quindi il tipo di materiale polimerico da impiegare (polare od apolare) è automaticamente determinato dalla polarità del permeante. A titolo esemplificativo le poliammidi possono essere efficacemente usate per confinare gli idrocarburi ma non l'acqua e le poliolefine per contenere l'acqua ma non gli idrocarburi.

Il metodo più semplice per migliorare l'impermeabilità di un materiale polimerico è aumentarne il grado di cristallinità: le zone amorfe sono, infatti, quelle a più bassa densità e quindi più facilmente attraversabili dai soluti, mentre quelle cristalline sono talmente compatte che nemmeno la più piccola molecola di gas può penetrarvi e quindi possono essere soltanto aggirate.

Aumentando la quantità di isole cristalline presenti nel materiale, si obbliga il permeante a percorrere un tragitto più lungo per attraversare il materiale, che risulta costituire quindi una più efficace barriera alla sua diffusione. Si può allora affermare che tanto maggiore è il grado di cristallinità di un polimero, tanto maggiore saranno le sue proprietà barriera [6]. Inoltre, l'orientamento dei cristalli in strutture ordinate a lungo raggio obbliga il soluto a muoversi lungo un percorso particolarmente tortuoso.

L'aumento della cristallinità può essere ottenuto in quattro modi:

- ✓ tramite l'impiego di agenti nucleanti, che permettono la nascita e lo sviluppo di un numero molto maggiore di nuclei cristallini. In questo campo rientrano quindi anche le nanocariche,
- ✓ con adeguati trattamenti termici che favoriscano, ove possibile, l'organizzazione o la riorganizzazione delle macromolecole in strutture regolari e compatte,
- ✓ ricorrendo a miscele con polimeri a più elevata cristallinità in modo da inserire in una matrice prevalentemente amorfa un numero quanto più elevato possibile di isole cristalline.

- ✓ orientando (per stiramento) le macromolecole, in modo da aumentare l'ordine microstrutturale favorendo quindi la formazione di cristalli. Da notare che, in questo modo, non solo si allineano le catene polimeriche, ma anche i neoformati cristalli, con duplice positivo effetto sulle proprietà barriera del materiale. Ovviamente, per polimeri amorfi, questa tecnica non comporta significativi vantaggi.

Il volume libero è lo spazio non occupato dalle molecole (o dagli atomi) di un materiale che vibrando attorno alla loro posizione media occupano un volume maggiore del proprio. Queste vibrazioni causano un continuo allontanamento ed avvicinamento delle molecole contigue facilitando od ostacolando, rispettivamente, il moto di un permeante attraverso il materiale. Un altro parametro importante è la coesione delle molecole di polimero che indica l'entità delle forze (interazioni deboli tipo Van der Waals e dipolo-dipolo) che mantengono unite le macromolecole: tanto più è alta, tanto minori saranno le distanze intermolecolari e quindi tanto maggiore sarà la difficoltà con cui un soluto può insinuarsi tra le catene e quindi di attraversare il materiale. Facendo assorbire una sostanza di basso peso molecolare si riesce ad allontanare le macromolecole diminuendone la coesione e quindi l'energia di attivazione del processo diffusivo.

L'effetto dell'umidità sulle proprietà di un polimero dipende dal suo carattere idrofobo o idrofilo: nel primo caso non si ha un significativo assorbimento di acqua (e.g. PE e PET), la coesione molecolare non viene minata e pertanto le proprietà barriera rimangono inalterate; nel secondo caso è fondamentale la natura dei gruppi sostituenti: alcuni polimeri come le poliammidi aromatiche, infatti, assorbono acqua ma non perdono coesione, altri - come i polialcoli (e.g. EVOH) e le poliammidi con gruppi ammidici non protetti da sostituenti

ingombranti (come il Nylon 6) - assorbono l'acqua (che si insinua tra le catene diminuendone la coesione), rigonfiano e diventano permeabili.

L'effetto della temperatura sulla permeabilità è uguale per tutti i polimeri: l'aumento della temperatura provoca l'incremento della permeabilità. Alcuni polimeri ne risentono più di altri: in genere quanto minore è la permeabilità tanto maggiore è la perdita di prestazioni che accompagna l'aumento della temperatura [5,6].

## **2.6 Cenni di comportamenti non fickiani: effetti viscoelastici dei polimeri**

Analizziamo il meccanismo alla base delle cinetiche di assorbimento di sostanze a basso peso molecolare in polimeri [5,6,7]. Il comportamento esibito dal polimero è funzione del numero di Deborah  $De$ , che rappresenta il rapporto adimensionale tra il tempo caratteristico della diffusione e quello tipico del rilassamento:

$$De = \tau_{diffusione} / \tau_{rilassamento}$$

Se il tempo di diffusione è molto minore del tempo di rilassamento ( $De \ll 1$ ), in un primo tempo la diffusione avviene in un polimero che non rilassa e quindi la caratteristica appare fickiana. Qualora la quantità di diffondente sia tale da plasticizzare il polimero su scale di tempo più lunghe, l'andamento dell'assorbimento  $M_t$  nel tempo sarà caratterizzato da un primo plateau

pseudostazionario seguito a tempi più lunghi da un secondo plateau pari all'assorbimento di equilibrio nel polimero plasticizzato.

La condizione opposta ( $De \gg 1$ ) si verifica quando il tempo di rilassamento è molto minore del tempo caratteristico della diffusione. In tal caso il processo è controllato dalla diffusione e il tempo di avanzamento del fronte di plasticizzazione è minore di quello necessario al diffondente per portarsi in equilibrio, di modo che il diffondente veda una situazione di tipo fickiana nel polimero rilassato (si noti che a rigore l'effetto della plasticizzazione può essere significativo non solo sulla cinetica ma anche sul valore stesso dell'equilibrio).

Il caso matematicamente più complesso si verifica nel caso viscoelastico, quando i due fenomeni avvengono sulla stessa scala di tempo ( $De \approx 1$ ). Ovviamente la transizione tra questi tipi di comportamento è controllata dalla temperatura. Qualora il processo di rilassamento è maggiormente attivato di quello di diffusione (come accade in molti polimeri vetrosi) un aumento della  $T$  può favorire una diminuzione del numero di Deborah, portando ad esempio ad un'evoluzione del comportamento da viscoelastico a Fickiano plasticizzato. Lo stesso effetto a parità di  $T$  può essere indotto all'aumentare dell'attività di penetrante dall'azione plasticizzante dello stesso.

Berens e Hopfenberg hanno interpretato con un modello semiempirico il comportamento non fickiano viscoelastico in determinati range di attività e temperature. Il modello [7] suppone l'additività della massa assorbita per effetto del meccanismo Fickiano e per quello di plasticizzazione introducendo il fattore empirico  $\phi_f$  ( $0 < \phi_f < 1$ ):

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = \phi_f \left[ 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(\pi (2n+1))^2} \exp \left[ - \frac{D_i t}{\ell^2} (\pi (2n+1))^2 \right] \right] + (1 - \phi_f) [1 - \exp(-kt)] \quad (17)$$

$\phi_f$  tiene conto dell'effetto di rilassamento della zona amorfa indotto dal penetrante, e  $k$  è il reciproco del tempo caratteristico di tale fenomeno.

$$\frac{M(\tau)}{M_\infty} = \phi_f \left[ 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(\pi (2n+1))^2} \exp\left[-\tau(\pi (2n+1))^2\right] \right] + (1 - \phi_f)[1 - \exp(-D\tau)] \quad (18)$$

Si considera che il processo di assorbimento nel caso viscoelastico è caratterizzato dalla sovrapposizione lineare del processo diffusivo fickiano e di quello derivante dal rilassamento secondo la relazione, puramente additiva:

$$M_t = M_{t,F} + M_{t,R}$$

La massa totale assorbita secondo un meccanismo Fickiano è data da:

$$M_{t,F} = M_{\infty,F} \left[ 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-kt) \right]$$

Il processo di rilassamento è assunto essere del primo ordine nella differenza di concentrazione tra il valore di equilibrio e quello attuale dando luogo alla relazione:

$$\frac{dM_{tR}}{dt} = k(M_{\infty,R} - M_{t,R})$$

Integrando la relazione suddetta, in cui  $k$  è la velocità di rilassamento, si ha l'espressione:

$$M_{t,R} = M_{\infty,R} [1 - \exp(-kt)]$$

Sommando i due termini Fickiano e di rilassamento si ottiene la (17) dove:

$$\varphi_f = M_{\infty,\text{fick}} / M_{\infty,\text{tot}} \quad \text{ed} \quad M_{\infty,\text{tot}} = M_{\infty,\text{fick}} + M_{\infty,R}$$

Il modello in esame ha una sua immediata estensione, che consente di fittare casi anomali di diffusione, in cui si osserva la presenza di un minimo relativo nella curva di assorbimento (Fig. 5) nel caso di comportamento viscoelastico. Si è visto questo nel caso del metanolo in PVC.

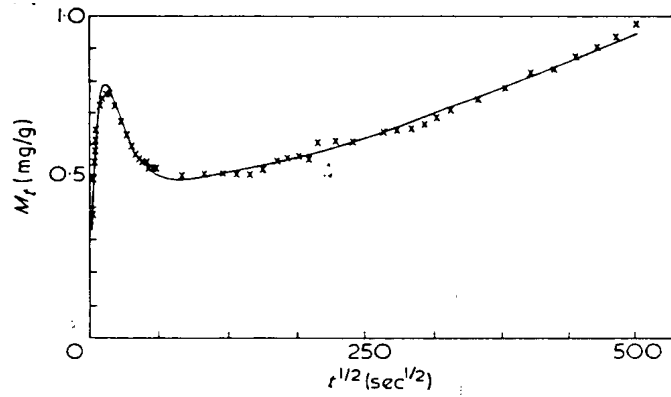


Fig 5 Assorbimento di metanolo in PVC a T 30°C

Si consideri che i polimeri in realtà presentano uno spettro di tempi di rilassamenti, derivante dalla presenza di più modi di movimento coordinato di gruppi molecolari di dimensione caratteristica diversa (si pensi ad esempio alla teoria della reptation).

Tenendo conto di questo l'espressione per l'assorbimento derivante dal rilassamento diviene:

$$M_{t,R} = \sum_i M_{\infty,i} [1 - \exp(-k_i t)]$$

$k_i$  è il reciproco del tempo caratteristico i-simo di rilassamento.

Nel caso proposto da Hopfenberg l'analisi è stata eseguita utilizzando due velocità caratteristiche di rilassamento a cui sono associate due parametri di fitting  $M_{\infty,i}$ . Dal fitting si ottiene che uno degli  $M_{\infty,i}$  assume un valore negativo il che fisicamente significa che il sistema presenta un primo processo di riarrangiamento a tempi più brevi a cui è associato un parziale

desorbimento. (Questo è plausibile in quanto il metanolo non è un solvente per il PVC).

Si ricordi che invece la presenza di un massimo relativo è tipicamente giustificabile dal fatto che il solvente induce la cristallizzazione del polimero che ne riduce la capacità di assorbire solvente (in termini e cinetici e soprattutto di equilibrio).

Una vasta casistica sperimentale ha mostrato come il peso che il termine di rilassamento ha sul processo complessivo di assorbimento è maggiore allorquando la prova è eseguita in maniera incrementale, piuttosto che integrale.

Questo è dovuto al fatto che il processo di assorbimento avviene dapprima nei vuoti pre-esistenti e solo successivamente coinvolge il volume libero derivante dal riarrangiamento delle macromolecole. Pertanto quando si parte da una situazione in cui i vuoti pre-esistenti sono almeno in parte saturati (incrementale) il meccanismo di assorbimento è sostanzialmente dominato dall'energia di attivazione del processo di assorbimento. Per lo stesso motivo il processo di assorbimento è funzione anche della storia termica e di processo del polimero, che influenza la distribuzione del volume libero pre-esistente.

## Riferimenti bibliografici

- [1] J.Crank, Clarendon Press, Oxford, (1975)
- [2] H. F. Mark et al "Encyclopedia of Polymers Science and Engineering".
- [3] D.R: Paul e W. J. Koros, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 14, 675 (1976)
- [4] J.Comyn Editors, Elsevier Applied Science Publishers LTD, New York, (1985)
- [5] G.Mensitieri, A. Apicella, J.M.Kenny and L.Nicolais, Journal of Applied Polymer Science, vol 37, 381-392 (1989)



- [6] H.B.Hopfenberg and H.L.Frisch,J.Polym.Sci.,Polym.Phys.Ed.,7,405 (1969)
- [7] A.R.Berens and H.B.Hopfenberg, Polymer,19, 489 (1978)

## Capitolo 3

### Modellazione dell'assorbimento

#### 3.1 Assorbimento in polimeri vetrosi

Il comportamento di polimeri amorfi, per quanto riguarda l'assorbimento di sostanze a basso peso molecolare, varia molto a seconda che ci si trovi al di sopra o al di sotto della temperatura di transizione vetrosa del sistema polimero-penetrante. In particolare per polimeri vetrosi il comportamento devia dalla linearità anche per attività del penetrante relativamente basse, mentre per polimeri gommosi si ha in tali range il tipico andamento alla Henry.

Per i polimeri gommosi si osserva una non significativa dipendenza dell'isoterma di assorbimento dalla temperatura, laddove per i polimeri vetrosi si ha una forte dipendenza della forma dell'isoterma con  $T$ . A tal proposito si è osservato come al crescere della temperatura la forma tende ad essere più lineare.

La cosa più interessante è che le isoterme dei polimeri vetrosi possono esibire una variazione significativa all'aumentare dell'attività di penetrante, mostrando una transizione dalla forma tipica dei polimeri vetrosi, a basse attività, a quella tipica dei gommosi, ad alte attività. Il valore di soglia di attività del penetrante a cui avviene la transizione decresce con  $T$ . Questa transizione è riconducibile alla plasticizzazione del polimero vetroso da parte del penetrante.

Per i polimeri gommosi non si riscontra una significativa dipendenza dal peso molecolare, quando il volume molare è almeno 50 volte quello del penetrante (come dimostrato dall'equazione di Flory-Huggins utilizzabile ad attività non troppo basse) mentre per i polimeri vetrosi l'assorbimento ad una data pressione aumenta con il peso molecolare e la forma dell'isoterma diviene più lineare al diminuire di esso. Inoltre per polimeri vetrosi si è riscontrato un eccesso di volume negativo rispetto alla additività dell'ordine del 2-5%, mentre per i polimeri gommosi l'eccesso di volume è di un ordine di grandezza inferiore.

### 3.2 Il modello di Vrentas-Vrentas [1]

Viene qui mostrato un modello per comprendere il meccanismo di plasticizzazione proposto da J.S. Vrentas e C.M. Vrentas, che analizzando l'effetto del penetrante sul meccanismo di assorbimento e sulle variazioni volumetriche fornisce un'equazione predittiva per polimeri vetrosi al fine di ottenere le isoterme di assorbimento di sostanze a basso peso molecolare.

Alla base di tale modello vi sono 4 assunzioni fondamentali:

- 1) Il polimero puro è caratterizzato da 4 variabili termodinamiche:  $\alpha_2$ , coefficiente di espansione termica del polimero gommoso (pertanto presente all'equilibrio termodinamico),  $\alpha_{2g}$ , coefficiente di espansione termica del polimero vetroso,  $\hat{C}_p$ , calore specifico a pressione costante del polimero gommoso,  $\hat{C}_{pg}$ , il corrispondente del precedente per il polimero vetroso. Tali valori si suppongono costanti nei range di

temperatura in esame ed indipendenti dal peso molecolare. In pratica si suppone che i cambiamenti strutturali nel polimero vetroso non inducono significativi cambiamenti per i due parametri corrispondenti. Questo comporta che le variazioni per il coefficiente di espansione termica e per il calore specifico in corrispondenza della  $T_g$  sono idealizzate come discontinuità tra i valori del vetroso e quelli del gommoso. Infine per i coefficienti di espansione, al di sopra e al di sotto della  $T_g$  negli intervalli di temperatura di interesse si assume l'approssimazione classica dello sviluppo in serie al primo ordine :

$$\exp[\alpha_2(T-T_g)] = 1 + \alpha_2(T-T_g)$$

- 2) Ad una data concentrazione di penetrante nel polimero corrisponde una temperatura di transizione vetrosa  $T_{gm}$  al di sotto della quale il polimero è congelato, per i tempi caratteristici di osservazione, in una struttura di non equilibrio a più alto volume molare in maniera concettualmente analoga a quanto avviene per i polimeri puri al di sotto della loro temperatura di transizione vetrosa  $T_{g2}$ . L'effetto di plasticizzazione è dato dall'andamento decrescente della  $T_{gm}$  con la concentrazione di penetrante assorbita, ed è su questo andamento quantitativo che il modello presenta una certa flessibilità. Si veda la Fig. 1 dove  $V_m$  è il volume specifico del polimero e  $T_{gm}$  è funzione della concentrazione di penetrante in quanto all'aumentare di essa, l'intersezione tra le rette vetroso-gommoso avviene a temperature più basse. ( $T_{g2}$  è l'intersezione a concentrazione pari a zero). L'andamento rettilineo, con rette parallele, delle regioni vetrose e gommosa corrisponde all'ipotesi di

coefficienti di espansione termica costanti con la temperatura. Analogamente si può procedere per l'entalpia specifica contro la temperatura.

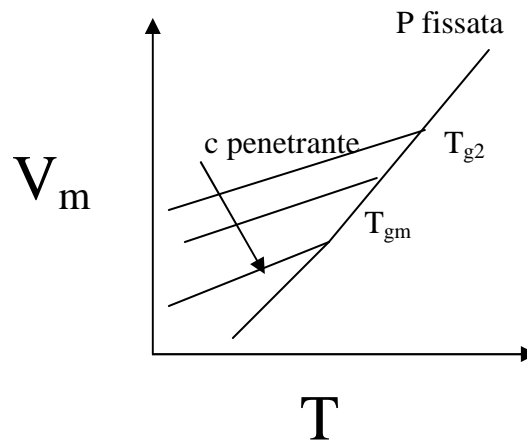


Fig 1

- 3) Il volume specifico della miscela polimero gommoso-penetrante è funzione additiva, espressa attraverso le frazioni massiche  $\omega_2$  e  $\omega_1$  del polimero puro gommoso (pedice 2) e del penetrante puro (pedice 1) nelle stesse condizioni di pressione e temperatura. Ipotesi ragionevole in polimeri gommosi in quanto l'assorbimento non avviene in maniera significativa nei microvuoti derivanti dal volume libero del sistema come avviene nei polimeri vetrosi.

$$\hat{V} = \omega_1 \hat{V}_1^0 + \omega_2 \hat{V}_2^0 \quad (1)$$

- 4) Per la miscela vetrosa, l'unica osservabile sperimentalmente al di sotto di  $T_{gm}$ , si può scrivere la (2)

$$\hat{V} = \omega_1 \hat{V}_1^0 + \omega_2 \hat{V}_{2,g}^0 \quad (2)$$

$\hat{V}_{2,g}^0$  è il volume del polimero vetroso che contribuisce alla formazione della struttura vetrosa al di sotto di  $T_{gm}$ . Apparentemente la (2) esprime l'additività ma come verrà esplicitato successivamente esso è di fatto funzione della concentrazione di penetrante, come si vede dalla Fig. 1 in quanto, per una data  $T$  e  $P$ , il volume specifico del sistema al di sotto della  $T_{gm}$  (essa stessa funzione della concentrazione di penetrante) risulta variare con la concentrazione di penetrante perché ci si muove su curve diverse. La variazione di  $\hat{V}_{2,g}^0$  è così ricavata per differenza dalla (2).

- 5) L'energia di Gibbs specifica della miscela polimero-penetrante allo stato gommoso (pertanto di equilibrio termodinamico) è data dalla (3)

$$\hat{G} = \omega_1 \hat{G}_1^0 + \omega_2 \hat{G}_2^0 + \Delta \hat{G}_m \quad (3)$$

Mentre per la miscela polimero-penetrante vetrosa si ha:

$$\hat{G} = \omega_1 \hat{G}_1^0 + \omega_2 \hat{G}_{2g}^0 + \Delta \hat{G}_m \quad (4)$$

dove  $\hat{G}_1^0$  e  $\hat{G}_2^0$  sono le energie libere specifiche del penetrante puro e del polimero puro gommoso e  $\hat{G}_{2g}^0$  è l'energia libera specifica del polimero che contribuisce alla formazione del sistema vetroso. Valgono per  $\hat{G}_{2g}^0$  le stesse considerazioni fatte per  $\hat{V}_{2,g}^0$ . In altri termini  $\hat{G}_{2g}^0$  e  $\hat{V}_{2,g}^0$  sono funzioni oltre che della temperatura e della pressione (come avviene per gli analoghi  $\hat{V}_2^0$  e  $\hat{G}_2^0$ ) anche dello stato configurazionale del sistema, e pertanto a rigore sono funzione della storia del sistema ed in particolare dalla velocità del raffreddamento al di sotto di  $T_{gm}$ . Nel nostro caso assumiamo che le miscele vetrose siano ottenute miscelando dapprima il polimero con una data composizione di penetrante al di sopra di  $T_{gm}$  e congelando poi questa composizione raffreddando con una legge temporale univoca. In tal modo lo stato del sistema vetroso non è funzione della velocità di raffreddamento ma solo di  $T$ , di  $P$  e della composizione del penetrante perché da esso dipende la temperatura di transizione vetrosa del sistema. Il  $\Delta \hat{G}_m$  è l'energia libera di miscelazione specifica (per unità di massa della miscela nel nostro caso) alla  $T$  e alla  $P$  del sistema.

Tale energia libera di miscelazione specifica può ad esempio essere esplicitata con l'equazione di Flory-Huggins:

$$\Delta \hat{G}_m = RT \left[ \frac{\omega_1}{M_1} \ln \phi_1 + \frac{\omega_2}{M_2} \ln \phi_2 + \frac{\chi \omega_1 \phi_2}{M_1} \right] \quad (5)$$

$\phi_i$  è la frazione volumetrica della specie  $i$ -sima,  $M_i$  il peso molecolare e  $\chi$  il parametro di interazione di Flory-Huggins funzione di  $T$ , ma non della concentrazione. [7] Si suppone un'unica struttura di lattice indipendente dalla concentrazione e il lattice ad ogni temperatura è dato dalla struttura del polimero gommoso e quindi di equilibrio come si evince dalle (6) (7) e (8).

$$\phi_1 = \frac{\omega_1}{\omega_1 + q\omega_2} \quad (6)$$

$$\phi_2 = \frac{q\omega_2}{\omega_1 + q\omega_2} \quad (7)$$

$$q = \frac{\hat{V}_2^0}{\hat{V}_1^0} \quad (8)$$

Le (6) e (7) sono ricavate applicando la definizione di frazione volumetrica e dividendo numeratore e denominatore per la massa totale e per il volume molare del componente 1 (penetrante).

Il volume specifico del polimero vetroso sarà dato dalla (9)



$$\hat{V}_{2g}^0(\omega_1, T) = \hat{V}_2^0(T_{gm}) [1 + \alpha_{2g}(T - T_{gm})] \quad (9)$$

Con ragionamenti analoghi si ha per  $\hat{G}_{2g}^0$  la (10), dove la  $p$  si intende fissata:

$$\hat{G}_{2g}^0(\omega_1, T) = \hat{H}_2^0(T_{gm}) + \hat{C}_{pg}(T - T_{gm}) - T \hat{S}_2^0(T_{gm}) - T \hat{C}_{pg} \ln(T / T_{gm}) \quad (10)$$

$\hat{V}_2^0$  e  $\hat{H}_2^0$  sono i valori specifici del polimero gommoso puro.

Per il polimero gommoso possiamo scrivere la (11) e la (12) valide in tutto il range di temperatura al di sopra ed al di sotto di  $T_{gm}$  (la  $p$  si intende fissata nella (12)).

$$\hat{V}_2^0(T) = \hat{V}_2^0(T_{gm}) [1 + \alpha_2(T - T_{gm})] \quad (11)$$

$$\hat{G}_2^0(T) = \hat{H}_2^0(T_{gm}) + \hat{C}_p(T - T_{gm}) - T \hat{S}_2^0(T_{gm}) - T \hat{C}_p \ln(T / T_{gm}) \quad (12)$$

Si tratta a questo punto di esprimere la dipendenza della  $T_{gm}$  da  $\omega_l$  in cui si annida la dipendenza dalla concentrazione di penetrante  $C$  del sistema. A basse attività di penetrante si può utilizzare la (13), dove  $A$  è funzione della

natura del penetrante. A valori più alti di concentrazione si può usare la relazione di Chow espressa dalla (14) dove  $M_p$  è il peso dell'unità ripetente del polimero in grammi,  $z$  il numero di coordinazione del lattice e  $\Delta \hat{C}_p$  è la variazione di calore specifico del polimero puro alla  $T_g$ .

$$T_{gm} = T_{g2} - A\omega_1 \quad (13)$$

$$\ln\left(\frac{T_{gm}}{T_{g2}}\right) = \beta[(1-\theta)\ln(1-\theta) + \theta\ln\theta] \quad (14)$$

$$\beta = \frac{zR}{M_p \Delta \hat{C}_p} \quad (15)$$

$$\theta = \frac{M_p \omega_1}{zM_1(1-\omega_1)} \quad (16)$$

Il modello in esame è in grado di giustificare il tipico discostamento dall'additività dei sistemi polimero vetroso penetrante. Il comportamento additivo può essere definito dalla (17):

$$\hat{V}(\text{additivo}) = \omega_1 \hat{V}_1^0 + \omega_2 \hat{V}_{2g}^0 (\omega_1 = 0) \quad (17)$$

Da cui l'eccesso di volume specifico per una data concentrazione di penetrante è data dalla (18):

$$\Delta \hat{V} = \hat{V}(\text{effettivo}) - \hat{V}(\text{additivo}) \quad (18)$$

Usando le (3), (9), (11), (13) e (17) si ottiene la (19):

$$\Delta \hat{V} = -A\omega_1\omega_2 \hat{V}_2^0(T_{g2})(\alpha_2 - \alpha_{2g}) \quad (19)$$

da cui si evince la deviazione negativa dall'additività.

### 3.2.1 Isoterme di assorbimento

La condizione di equilibrio, che comporta la minimizzazione dell'energia libera del sistema polimero-ambiente esterno si traduce nel nostro caso nell'uguaglianza del potenziale chimico del penetrante in soluzione con il polimero con il potenziale chimico che lo stesso assume all'esterno. Possiamo così scrivere la (20):

$$\hat{G}_1 = \hat{G}_1^g \quad (20)$$

dove  $\hat{G}_1^g$  è l'energia parziale molare del penetrante nella fase gassosa ed è data ad esempio supponendo la fase gassosa ideale dalla classica equazione:

$$\hat{G}_1^g = \hat{G}_1^{g0} + \frac{RT}{M_1} \ln \left( \frac{p_1}{p_{10}} \right) \quad (21)$$

dove  $\hat{G}_1^{g0}$  è relativo allo stato di riferimento  $T, p_{10}$  (stiamo considerando che il sistema si trovi all'equilibrio alla stessa  $T$  ed alla stessa pressione  $p_1$ ).

Si tratta di specificare il primo membro della (20), ricordando la definizione dell'energia libera specifica:

$$\hat{G}_1 = \left( \frac{\partial \hat{G}}{\partial \omega_1} \right)_{p,T} \quad (22)$$

Per il sistema gommoso, presente al di sopra di  $T_{gm}$  si ha, sostituendo le (3) (5) e (12) nella (22), il classico risultato di Flory-Huggins per sistemi gommoso-penetrante:

$$\hat{G}_1 = \hat{G}_1^0(T, p_1) + \frac{RT}{M_1} [\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2] \quad (23)$$

in cui stiamo supponendo il sistema a pressione e temperatura costanti e pari a  $p_I$  e  $T$ .

Si consideri che nel derivare la (22),  $T_{gm}$  deve essere considerata costante (ma ovviamente il valore della stessa è una funzione parametrica di  $\omega_1$ ). Se infatti fissiamo di volta in volta valori di  $\omega_1$  minori fino a che la  $T$  rimane maggiore di  $T_{gm}$  ci si muove lungo i valori di equilibrio per cui funzione solo di  $T$  e  $p_I$ : in altri termini nella (10) la scelta di  $T_{gm}$  è puramente un riferimento.

Nel caso di  $T < T_{gm}$  derivando la (22) e introducendo in essa le (4), (5) e (10) si ottiene:

$$\hat{G}_1 = \hat{G}_1^0(T, p_1) + \frac{RT}{M_1} [\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2] + \omega_2^2 (\hat{C}_{pg} - \hat{C}_p) \frac{dT_{gm}}{d\omega_1} \left( \frac{T}{T_{gm}} - 1 \right) \quad (24)$$

Ma da classiche relazioni termodinamiche si ha:

$$\hat{G}_1^0(T, p_1) = \hat{G}_1^0(T, p_1^0) + \hat{V}_1(p_1 - p_1^0) \quad (25)$$

dove  $p_1^0(T)$  è la tensione di vapore del liquido puro alla temperatura  $T$  e per il puro si assume che per  $p_I > p_1^0$ , essendo in presenza di liquido, valga l'incomprimibilità.

Si ha inoltre:

$$\hat{G}_1^0(T, p_1^0) = \hat{G}_1^{go} + \frac{RT}{M_1} \ln\left(\frac{p_1^0}{p_{10}}\right) \quad (26)$$

Ora sostituendo nella (24) l'equazione (26) e la (25), in cui si trascura il secondo termine, ed uguagliando poi la (24) alla (21), si ha l'equazione relativa alla isoterma di assorbimento per sistemi vetrosi ( $T < T_{gm}$ ):

$$\frac{p_1}{p_1^0} = \phi_1 \exp[\phi_2 + \chi \phi_2^2] e^F \quad (27)$$

$$F = \frac{M_1 \omega_2^2 (\hat{C}_{pg} - \hat{C}_p) \frac{dT_{gm}}{d\omega_1} \left( \frac{T}{T_{gm}} - 1 \right)}{RT} \quad (28)$$

dove  $F = 0$  a  $T = T_{gm}$  e  $F < 0$  per  $T < T_{gm}$ .

Se il polimero è gommoso si sostituiranno la (25) e la (26), trascurando il secondo termine della (25), nella (23) e si uguaglierà alla (21) ottenendo la classica relazione di Flory :

$$\frac{p_1}{p_1^0} = \phi_1 \exp[\phi_2 + \chi \phi_2^2] \quad (29)$$

L'espressione di  $F$  nel caso si sostituisca la (13) nella (28) è ovviamente:

$$F = \frac{AM_1\omega_2^2(\hat{C}_p - \hat{C}_{pg})\left(\frac{T}{T_{gm}} - 1\right)}{RT} \quad (30)$$

Si noti come ovviamente la (27) e la (29) si raccordino perfettamente quando  $F = 0$  cioè per  $T = T_{gm}$ .

In alcuni casi si deve considerare che la fase gassosa non è ideale e che il secondo termine della (25) non può essere trascurato e si ottiene così:

$$\frac{p_1}{p_1^0} = \frac{\xi^0}{\xi} e^{-y} \phi_1 \exp[\phi_2 + \chi \phi_2^2] e^F \quad (31)$$

dove  $\xi = \frac{f_1}{p_1}$  ( $f_1$  fugacità del gas a  $T$  e  $p_1$ ) e  $\xi^0 = \frac{f_1^0}{p_1^0}$  ( $f_1^0$  fugacità del gas a  $T$  e  $p_1^0$ ).

Ed infine:

$$y = \frac{\hat{M}_1^0 V_1 (p_1^0 - p_1)}{RT}$$

Analogamente si procede con la (29) per i polimeri gommosi.

Tutti i risultati proposti valgono per polimeri di peso molecolare infinito. L'effetto più rilevante del peso molecolare è su  $T_{g2}$ . Una possibile stima della dipendenza di esso dal peso molecolare  $M_2$  è data dalla (32):

$$T_{g2}(M_2) = T_{g2}(\infty) - B/M_2 \quad (32)$$

dove  $B$  è una costante funzione del tipo di polimero.

Il coefficiente di solubilità è definibile come:

$$s = \left( \frac{C}{p_1} \right) \quad (33)$$

dove  $C$  è la concentrazione di gas assorbito all'equilibrio espressa ad esempio in volume (STP) su volume di polimero.

Sostituendo la (33) nella (27) si ottiene:

(34)

$$\ln s = -\ln p_1^0 - \ln\left(\frac{M_1 \hat{V}_1^0}{22400}\right) - (1 + \chi) - \frac{AM_1(\hat{C}_p - \hat{C}_{pg})}{R} \left( \frac{1}{T_{g2}} - \frac{1}{T} \right)$$

Il calore molare di soluzione è dato da:



$$\Delta \hat{H} = RT^2 \frac{d \ln s}{dT} \quad (35)$$

Sostituendo la (34) nella (35) si ottiene:

$$\Delta \hat{H} = -\frac{RT^2}{p_1^0} \frac{\partial p_1^0}{\partial T} - RT^2 \frac{\partial \chi}{\partial T} - AM_1 (\hat{C}_p - \hat{C}_{pg}) \quad (36)$$

Il primo ed il terzo termine sono negativi ed il secondo è positivo. Per un polimero gommoso si procede analogamente sostituendo la (29) nella (33) e si ottiene:

$$\Delta \hat{H} = -\frac{RT^2}{p_1^0} \frac{\partial p_1^0}{\partial T} - RT^2 \frac{\partial \chi}{\partial T} \quad (37)$$

In figura sono riportate le curve di assorbimento previste dalla teoria di Vrentas per sistemi polimero-penetrante. La numerazione delle curve va da  $T$  più basse a  $T$  più alte e la curva tratteggiata si riferisce all'isoterma gommosa. Si noti come l'effetto di plasticizzazione si presenta a concentrazioni più basse all'aumentare della temperatura .

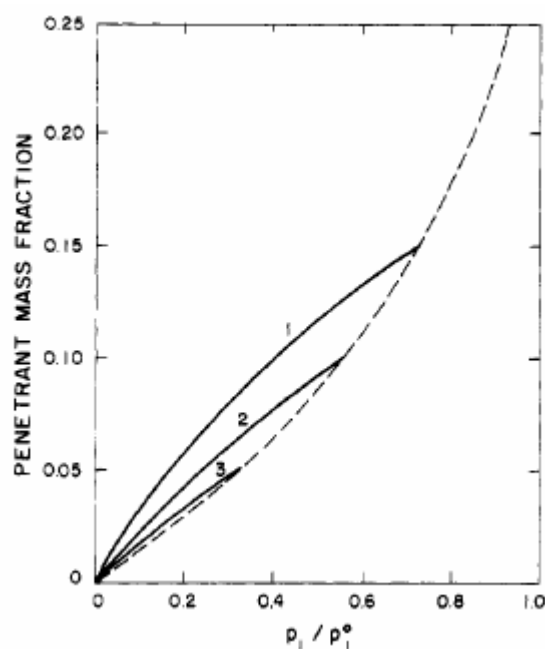


Fig 2

### 3.3 Modelli di adsorbimento con interazioni specifiche

L'interpretazione delle isoterme di assorbimento di acqua (Fig. 3) in polimeri ionomerici può essere realizzata attraverso modelli di adsorbimento fisico del tipo Langmuir o BET, che tengono conto di interazioni specifiche. Tali modelli sono stati inizialmente proposti per studiare il meccanismo di adsorbimento fisico di gas e vapori su superfici solide. Si ricordi che tale meccanismo a differenza del chemiassorbimento non comporta l'instaurazione di forti interazioni di legame tra l'adsorbito e le molecole della superficie del solido ne tantomeno l'eventuale rottura dei legami dell'adsorbito. Nel caso di adsorbimento fisico la variazione di entalpia specifica è dello stesso ordine di grandezza dell'entalpia di condensazione. Il meccanismo di assorbimento nei polimeri con interazioni specifiche è in

realtà più complesso di quello semplicemente proposto da Langmuir in base al quale si perviene ad una saturazione dei siti specifici. Infatti nei polimeri a differenza dell'adsorbimento su superfici di solidi si ha un'assorbimento additivo nella matrice. In tal senso sono stati proposti modelli di dual sorption del tipo Henry (per la matrice) più Langmuir (validi per gas e vapori a basse attività in polimeri gommosi e vetrosi) o del tipo Flory-Huggins (per la matrice) più Langmuir per polimeri vetrosi ad attività del penetrante elevate. Nei polimeri gommosi si può utilizzare in tal caso anche la sola equazione di Flory-Huggins, che almeno a livello qualitativo riesce a restituire l'andamento classico del caso di interazioni specifiche forzando un  $\chi < 0$  tipico di situazioni in cui si hanno forti interazioni specifiche per cui il  $\Delta H$  di assorbimento è minore di zero. Una buona correlazione dei dati sperimentali è stata invece trovata con modelli di adsorbimento non monolayer (come è il modello di Langmuir) del tipo BET almeno fino ad attività 0.9-0.95, che considerando il contributo derivante dagli strati successivi non direttamente interagenti con i siti specifici del polimero, consente di tenere in conto anche l'acqua assorbita nei microvuoti tipici dei polimeri vetrosi.

Sostanzialmente i modelli tipo BET, prevedono un primo strato interamente interagente con il polimero, tipo adsorbito-matrice ed un numero successivo di strati in cui la variazione di entalpia di adsorbimento è uguale a quella di condensazione, tipica situazione di adsorbimento nei microvuoti derivanti dall'eccesso di volume libero dei polimeri vetrosi, in cui il processo di adsorbimento è così esotermico.

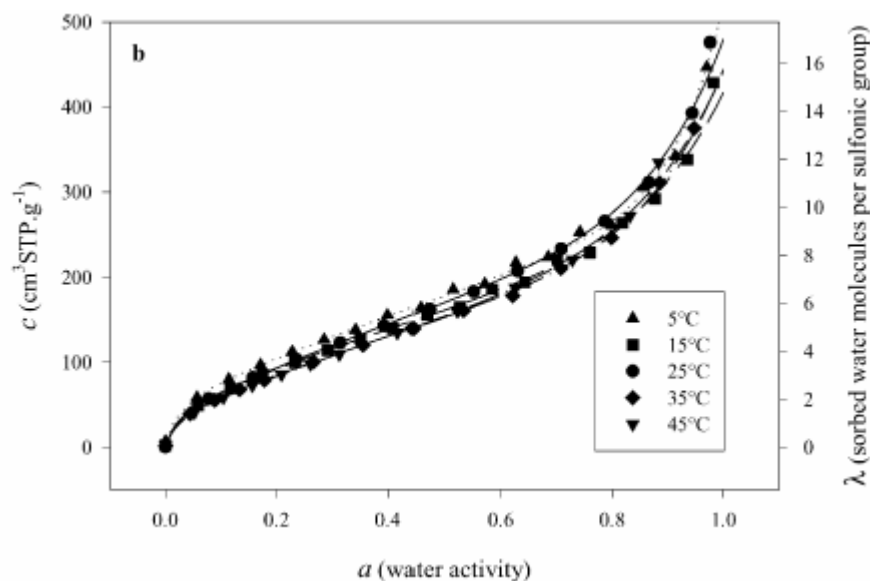


Fig 3 Tipiche curve di assorbimento per ionomeri e fitting con il modello di BET

### 3.3.1 Il modello di Langmuir

Diamo in questo paragrafo una semplice interpretazione cinetica del modello in esame che riproduce fedelmente l'impostazione seguita da Langmuir nel 1918. Successivamente è stata proposta la modellazione dell'equilibrio dell'adsorbimento fisico nelle medesime ipotesi suggerite da Langmuir in termini di termodinamica statistica pervenendo alla stessa equazione caratteristica delle isoterme di assorbimento.[5]

Si assume che la superficie consiste di un certo numero di siti  $S$  di cui un certo  $S_I$  è occupato ed il restante numero  $S_0 = S - S_I$  è libero. La velocità di desorbimento è proporzionale a  $S_I$ , mentre quella di adsorbimento è proporzionale a  $S_0$  e all'attività esterna del gas in esame, qui indicata con la pressione parziale  $P$ . Pertanto all'equilibrio le due velocità dovranno essere uguali e si ha:

$$k_1 S_1 = k_2 P S_0 = k_2 P (S - S_1) \quad (38)$$

E dalla (38) si ha:

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (39)$$

$$c = \frac{c_h bP}{1 + bP} \quad (40)$$

Dove  $\theta = S_1 / S = c / c_H$  dove  $c_H$  è la massa di acqua totale, espressa per unità di massa di polimero secco, che satura i siti di adsorbimento sulla superficie e  $c$  la massa di acqua adsorbita all'equilibrio per unità di massa del polimero secco. Il processo di adsorbimento non è attivato, ma quello di desorbimento lo è poichè l'adsorbito deve acquisire l'energia di desorbimento perché il processo si realizzi. Come si vede  $b$  rappresenta una misura del rapporto tra la velocità di adsorbimento e quella di desorbimento  $b = \frac{k_2}{k_1}$ . Ma  $k_1$  deve avere

una forma del tipo  $k_1 = k_1^0 e^{-\Delta H_s / RT}$ . Dove  $\Delta H_s$  è l'energia di formazione dell'interazione adsorbente adsorbito con l'adsorbito proveniente dalla fase gassosa.

Nel caso di assorbimento di più molecole si ha una Langmuir generalizzata

$$c_i = \frac{c_{hi} b_i P_i}{1 + \sum_j b_j P_j} \quad (41)$$

In Fig. 4 è riportato il classico andamento delle isoterme di assorbimento ottenuto da Langmuir, dove i valori di  $b_i$  sono ovviamente crescenti con l'indice e ragionevolmente si ottiene che all'aumentare di tale parametro il valore di  $\theta$  ad ogni attività è più vicino alla saturazione geometrica dei siti disponibili.

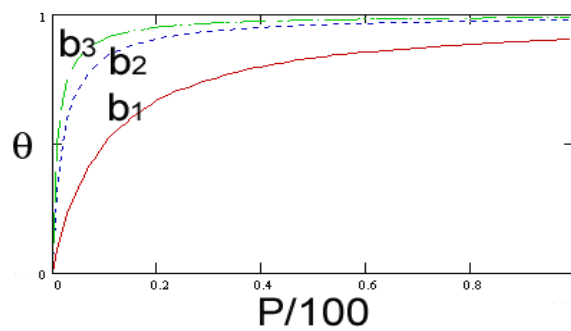


Fig 4

### 3.3.2 Il modello di BET

Anche in tal caso è stata proposta una dimostrazione in termini di termodinamica statistica, ma per semplicità ci limiteremo qui a fornire l'interpretazione classica proposta a valle del modello di Langmuir. Il modello di Brunauer, Emmett e Teller (BET) prevede la possibilità di avere più strati di adsorbimento. [3,4,5] Il primo si comporta come il monolayer di Langmuir, in cui l'entalpia di adsorbimento è quella dell'interazione

adsorbente adsorbito. Per gli strati successivi, che nella prima formulazione sono assunti in numero infinito, l'entalpia di adsorbimento è data dal calore di condensazione del liquido, in quanto gli strati successivi sono caratterizzati da interazioni tra le sole molecole di adsorbito. L'assunzione fondamentale è che l'evaporazione e la condensazione può avvenire solo da superfici esposte.  $S_i$  è la superficie di adsorbente occupata da un numero di strati pari ad  $i$  (si veda la figura).

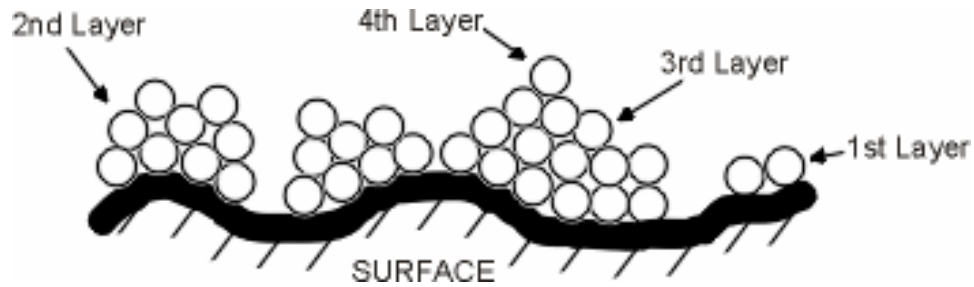


Fig 5

La condizione di equilibrio è al solito esprimibile dall'uguaglianza tra le cinetiche di adsorbimento e di desorbimento per tutti gli strati ed è espressa dalla (42) per il primo e dalla (43) per tutti gli altri.

$$a_1 P S_0 = b_1 S_1 e^{-Q_1 / RT} \quad (42)$$

$$a_i P S_{i-1} = b_i S_i e^{-Q_v / RT} \quad (43)$$

Da cui:

$$S_1 = y S_0 \quad (44)$$

Per gli strati successivi vale la (8) qui scritta per l'equilibrio tra il secondo ed il primo strato.

$$S_2 = x S_1 \quad (45)$$

Pertanto si ha:

$$S_i = x^{i-1} S_1 = y x^{i-1} S_0 = c x^{i-1} S_0 \quad (46)$$

Con  $y$  ed  $x$  dati dalle (47):

$$y = \frac{a_l}{b_l} P e^{Q_l/RT} \quad x = \frac{a_i}{b_i} P e^{Q_v/RT} \quad (47)$$

Da cui:

$$c = y/x = \frac{a_l b_i}{b_l a_i} e^{(Q_l - Q_v)/RT} \approx e^{(Q_l - Q_v)/RT} \quad (48)$$



L'ipotesi semplificativa spesso ragionevole della (48) è che  $a_1/b_1 = a_i/b_i$ .

Se vogliamo conoscere il rapporto tra la massa assorbita (rispetto al polimero secco)  $n$ , rapportata alla massa totale (rispetto al polimero secco) associata ad un monolayer  $n_m$  si ha la (49). Si noti che lo strato  $S_i$  partecipa  $i$  volte e che  $\sum_{i=0}^{\infty} S_i$  è la superficie totale di un monolayer. Ovviamente l'ipotesi alla base del modello di Langmuir e di BET è che la densità di siti attivi per l'assorbimento sia uniforme.

$$\frac{n}{n_m} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} = c S_0 \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{S_0 + S_0 c \sum_{i=1}^{\infty} x^i} \quad (49)$$

Sviluppando si ha la (50)

$$\frac{n}{n_m} = \frac{cx}{(1-x)[1+(c-1)x]} \quad (50)$$

L'ipotesi fondamentale affinché la (50) sia facilmente utilizzabile nella sua forma classica, nota come equazione di BET è che:

$$x = \frac{P}{P^0} \quad (51)$$

Questa espressione si ricava dalla (47) se si assume, cosa ragionevole per le ipotesi intrinseche al modello sul calore di condensazione degli strati successivi al primo, che il rapporto  $a_i / b_i$  sia quello tipico dell'equilibrio liquido-vapore puro. In tal caso l'equilibrio è dato da  $a_0 P^0 S = b_0 S e^{-Q_v / RT}$ ; semplificando la generica  $S$  e sostituendo nella (47) si ottiene poi la (51). Il modello di BET è stato successivamente modificato eliminando l'ipotesi di un numero infinito di strati che potranno essere al massimo pari ad  $n$ . Va da se che aggiungendo un parametro di fitting aggiuntivo è possibile ottimizzare l'applicabilità del modello a valori di attività più alti di quelli tipici del modello di BET infinito (pervenendo a valori di 0.9-0.95) per cui il modello di BET classico tende a divergere. Si ottiene in tal modo la (52):

$$w = \frac{[w_m cx / (1 - x)] [1 - (n + 1)x^n + nx^{n+1}]}{1 + (c - 1)x - cx^{n+1}} \quad (52)$$

dove  $w$  e  $w_m$  sono gli analoghi di  $n$  ed  $n_m$  della (49).

La versatilità del modello di BET, anche per quello espresso dalla (50) è mostrato in Fig. 6 [8].

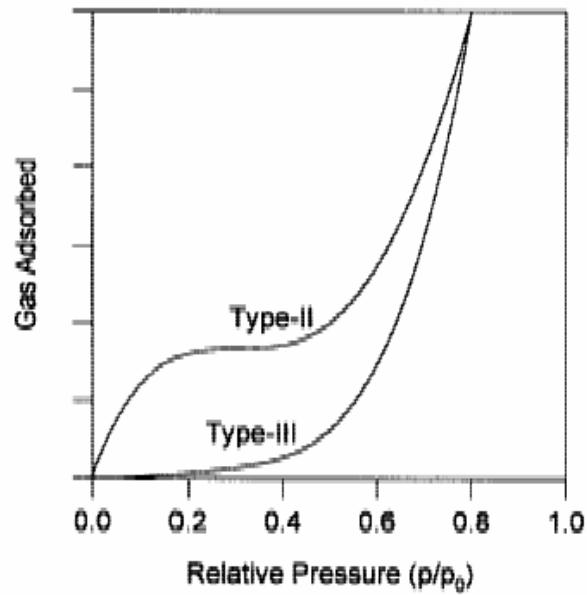


Fig 6

Si osservi che l'equazione di BET nella sua formulazione a due parametri data dalla (50) non consente di modellare range di attività oltre 0.8. Inoltre si noti come le due curve (tipo II e tipo III) sono ottenute con lo stesso valore di  $n_m$  e diverso  $c$  a riprova della notevole flessibilità del modello.

### 3.4 Discontinuità tra l'assorbimento da vapore e da liquido [2]

Le isoterme di assorbimento di acqua degli ionomeri sono caratterizzate da una discontinuità in corrispondenza dei valori di attività pari ad uno allorquando si tende ad attività unitaria partendo da valori più bassi (assorbimento da vapore) rispetto al caso di attività unitaria ottenuto alla stessa temperatura mettendo il polimero in equilibrio con acqua liquida. In particolare il valore assorbito da liquido è sempre maggiore. Tale fenomeno è

noto come paradosso di Schroeder ed è stato ampiamente discusso a proposito del Nafion. Intendiamo qui fornire un modello di assorbimento per ionomeri che riesce in maniera semplice e compatta a dimostrare questa apparente incongruenza attraverso una formulazione termodinamica del tutto generale (anche se il modello è stato espressamente messo a punto per il Nafion). Il modello considera l'acqua assorbita di due tipi: l'acqua libera, assorbita fisicamente, e quella legata, assorbita chimicamente. La prima tipologia di molecole è in equilibrio con il solvente esterno di modo che il potenziale chimico all'interno sia eguale a quello all'esterno. Le altre molecole sono legate chimicamente ai siti acidi negli strati di idratazione fisicamente significativi degli stessi. Riportando le molecole assorbite per numero di siti acidi presenti con  $\lambda$  possiamo scrivere la (53) che ci fornisce l'acqua totale assorbita  $\lambda_i$  (gli apici  $C$  ed  $F$  stanno per chimicamente legate e fisicamente assorbite, mentre il pedice  $i$  si riferisce al solvente  $i$ -esimo).

$$\lambda_i = \lambda_i^C + \lambda_i^F \quad (53)$$

La (54) e la (55) forniscono le condizioni di equilibrio per le molecole di acqua legata e libera rispettivamente. In particolare la (54) esprime la classica condizione di equilibrio per le reazioni chimiche dove  $\nu_{\rho i}$  è il generico coefficiente stechiometrico della specie  $i$ -esima nell'equazione  $\rho$  ed ovviamente  $\mu_i$  è il potenziale chimico della specie  $i$ -esima. La (55) esprime l'uguaglianza dei potenziali chimici per la specie  $i$ -esima all'esterno della membrana ( $\mu_{i,F}$ ) ed all'interno ( $\mu_{i,M}$ ).

$$\sum_{i=1}^n v_{pi} \mu_i = 0 \quad (p = 1, 2, \dots, q) \quad (54)$$

$$\mu_{i,M} = \mu_{i,F} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (55)$$

La (56) mostra l'espressione del potenziale chimico della specie  $i$ -esima nella fase  $\alpha$  in funzione dell'attività  $a_{i,\alpha}$ , del volume molare e del potenziale  $\Psi_{i,\alpha}$  derivante dal potenziale elettrostatico. Quest'ultimo termine è esplicitato dalla (57) in funzione del potenziale elettrostatico  $\phi$  e della carica della specie  $i$ -esima  $z_i$ . Va da se che nel caso di specie non ioniche, come nel nostro caso l'acqua il termine dato dalla (57) è nullo. La (56) esplicita la dipendenza dalla pressione in quanto esprime il potenziale della specie  $i$ -esima dello stato standard non a  $T$  e  $P$  di interesse ma a  $T$ , e  $P^0$  (pressione di riferimento). In altri termini la somma dei primi due termini fornisce il classico  $\mu_i^0(T, P)$  che è tipicamente utilizzato quando si studiano equilibri termodinamici in cui la condizione di minimizzazione dell'energia libera tra fasi è raggiunta in condizioni di pressione uguale tra le stesse. Nel caso in esame invece la pressione è differente tra le due fasi che consente di eguagliare i potenziali chimici, in quanto non è possibile il raggiungimento di condizioni di isoattività. Si ricordi che le attività sono associate alle concentrazioni ed è fisicamente impossibile che si possano ottenere valori uguali allorché una specie è ad esempio presente in soluzione all'interno della membrana e allo stato puro all'esterno, laddove si avrà pertanto una attività maggiore. In tal caso per eguagliare i potenziali chimici necessariamente, stante l'isotermicità del sistema, la pressione all'interno della membrana sarà maggiore, dando luogo ad un delta di pressione noto come pressione osmotica.

$$\mu_{i,\alpha} = \mu_i^o (T, P^o) + \int_{P^o}^P (\bar{V}_i, \alpha) dP + RT \ln a_{i,\alpha} + \Psi_{i,\alpha} \quad (56)$$

$$\Psi_i = z_i F \phi \quad (57)$$

Combinando la (55) e la (56) nel caso di assorbimento da liquido elettroneutrale (assumibile incomprimibile) si ha la (58). La  $P^o$  di riferimento si elide e rimane la differenza di pressione  $\Pi_M$ . Fisicamente la presenza di un delta di pressione si può giustificare in maniera complementare a quanto esposto in precedenza, considerando che all'interno della membrana si sviluppa una pressione maggiore, che equilibra la pressione esercitata dalla matrice polimerica che deve deformarsi per accomodare l'acqua all'interno dei pori.

$$\ln \frac{a_{i,M}^F}{a_{i,L}} = - \left( \frac{\bar{V}_i}{RT} \right) \Pi_M \quad (58)$$

Nel caso di equilibrio tra la membrana ed acqua vapore si perviene all'equazione (59), in cui compare un delta aggiuntivo di pressione tra la membrana e l'acqua vapore derivante dalla tensione interfacciale liquido-vapore.

$$\ln \frac{a_{i,M}^F}{a_{i,V}} = - \left( \frac{\bar{V}_i}{RT} \right) (\Pi_M + \Pi_\sigma) \quad (59)$$

A rigore  $\Pi_M = \int_{p^f}^{p^m} (\bar{V}_i, \alpha) dP$  dove gli estremi di integrazione vanno da  $p^f$  (all'esterno della membrana) a  $p^m$  all'interno della stessa. Questa precisazione è importante in quanto operando con fasi vapore almeno parte dell'intervallo di integrazione (quello per  $p$  intorno alla pressione della fase gassosa) non consente di assumere il volume molare costante. In ogni caso ciò non cambia la sostanza delle cose in quanto il segno del termine  $\Pi_M$  è comunque positivo. In Fig. (7) è mostrata la schematizzazione tipica relativa all'assorbimento da vapore. (Si noti che *PTFE* rappresenta il polimero, in quanto il Nafion in superficie è poco sulfonato e pertanto è essenzialmente identificabile con la catena principale di Teflon).

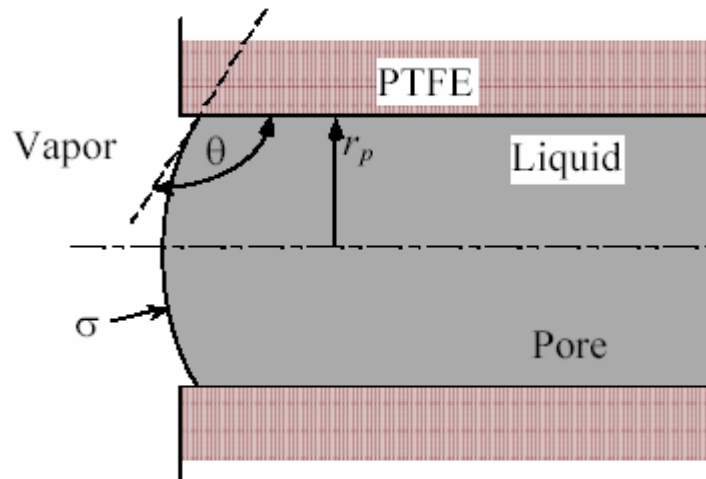


Fig. 7: schematizzazione dell'assorbimento di solvente in fase vapore.

L'equazione (60) è ricavabile dall'equazione di Young-Laplace per cui la pressione all'interno della fase liquida, assimilabile dalla Fig. (7) alla regione interna ad una goccia è maggiore rispetto alla regione esterna, nel nostro caso la zona vapore, per effetto della tensione interfacciale  $\sigma$ . In particolare tale differenza  $\Pi_\sigma = \frac{2\sigma}{r}$  dove  $r$  è il raggio di curvatura.

$$\Pi_\sigma = - \frac{2\sigma \cos \theta}{r_p} \quad (60)$$

L'equazione (60) si ottiene dalla relazione precedente sostituendo  $r$  in funzione del raggio del poro  $r_p$ . Questo si ottiene considerando che il raggio  $r$  è ortogonale per definizione alla tangente che definisce l'angolo di bagnabilità  $\theta$  all'interfaccia tripla liquido-membrana-vapore. Da semplici considerazioni geometriche si ha:

$$r_p = r \sin(\theta - \pi/2) = -r \cos(\theta)$$

Pertanto se consideriamo il caso di vapore ad attività unitaria otteniamo la (61), mentre se consideriamo il caso di acqua liquida pura che sarà ad attività unitaria si ottiene la (62). Considerando che l'angolo di bagnabilità per il Nafion in superficie si mantiene sempre al di sopra di  $\pi / 2$  (membrana idrofoba) si avrà che il segno di  $\Pi_\sigma$  è sempre positivo. Va ricordato che in letteratura si è visto che  $\theta$  diminuisce all'aumentare del grado di idratazione



passando dai 116° di una membrana totalmente secca, ai 98° di una membrana in equilibrio con vapore ad attività unitaria. In ogni caso  $\cos(\theta)$  è minore di zero e  $\Pi_\sigma$  è come detto maggiore di zero. Dal confronto tra la (61) e la (62) si vede che a parità di temperatura si ha  $\alpha_{i,M}^F < \alpha_{i,M}^F$  e pertanto l'assorbimento da vapore nella membrana per l'acqua libera è minore. Il termine additivo derivante dall'acqua legata si vedrà che è lo stesso nei due casi e pertanto il paradosso di Schroeder risulterà dimostrato anche per gli ionomeri, che sono qui esaminati, dove entra esplicitamente in gioco la presenza di acqua legata.

$$\ln \alpha_{i,M}^F = - \left( \frac{\bar{V}_i}{RT} \right) (\Pi_M + \Pi_\sigma) \quad (61)$$

$$\ln \alpha_{i,M}^F = - \left( \frac{\bar{V}_i}{RT} \right) \Pi_M \quad (62)$$

Il modello qui illustrato è del tutto generale e si tratta pertanto di specificare per le varie coppie di ionomeri e solventi i valori effettivi dei coefficienti di attività in funzione delle concentrazioni in base ai classici modelli termodinamici. In particolare vanno specificati gli andamenti effettivi dei coefficienti di attività, in particolare la (63) esplicita il caso di assorbimento da liquido. Analogamente si può analizzare il caso di assorbimento da vapore utilizzando i coefficienti di fugacità.

$$\ln \frac{\gamma_{i,M}^F (x_{i,M}^F) x_{i,M}^F}{\gamma_{i,L}^F (x_{i,L}^F) x_{i,L}^F} = - \left( \frac{\bar{V}_i}{RT} \right) \Pi_M \quad (63)$$

La frazione di acqua libera è data (applicando semplicemente la definizione) dalla (64):

$$x_{i,M}^F = \frac{\lambda_i^F}{\lambda_i^F + I} \quad (64)$$

Ovviamente il numero totale di molecole è ottenuto considerando le moli totali di siti acidi e non semplicemente quelle di polimero.

Per chiudere il modello per l'acqua libera si deve specificare la pressione osmotica. In tal senso esistono numerose teorie che correlano la stessa linearmente, attraverso una costante di elasticità  $\kappa$ , ad  $\varepsilon$  che rappresenta la frazione volumetrica di pori occupata dall'acqua. In particolare si ha:

$$\Pi_M = \kappa \varepsilon \quad (65)$$

Vari modelli sono stati proposti in particolare per esplicitare la dipendenza di  $\kappa$  dal grado di elasticità del network polimerico, dal grado di crosslink, dal tipo di interazione polimero-solvente e dalla temperatura. [8] In particolare in letteratura sono reperibili i valori della costante per il Nafion, anche in

funzione di pretrattamenti chimici a cui è sottoposto per l'utilizzo nelle PEM fuel cell.

Il valore di  $\varepsilon$  è dato (66), dove il volume molare della membrana  $\bar{V}_M$  è il volume per mole di siti acidi. In altri termini è il volume molare diviso il numero di siti acidi per mole.

$$\varepsilon \approx \frac{\lambda_i}{\frac{\bar{V}_M}{\bar{V}_i} + \lambda_i} \quad (66)$$

$$r_p \approx \frac{2\varepsilon}{S} \quad (67)$$

dove  $r_p$  è il raggio medio dei pori riempiti dal liquido stimato con il modello dei pori paralleli, ed  $S$  è la superficie specifica dei pori (Superficie pori /Volume membrana).

Come si vede dalla (66), nel calcolo della  $\varepsilon$  entra esplicitamente  $\lambda_i$  che rappresenta il numero totale di molecole assorbite fisicamente e chimicamente per sito acido. In altri termini le equazioni che forniscono l'acqua assorbita fisicamente e chimicamente sono accoppiate. Questo è fisicamente ovvio, in quanto la deformazione del network polimerico deve dipendere dall'acqua totale assorbita.

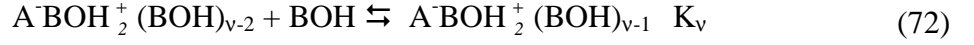
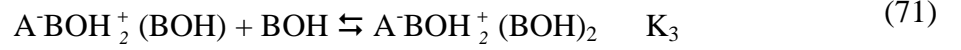
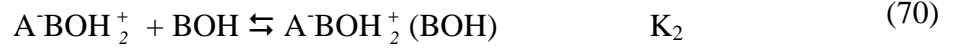
Esplicitiamo ora le equazioni relative all'assorbimento chimico. L'approccio è quello classico, in particolare combinando la (54) e la (56), riscritta in termini di potenziale standard a  $T, P$ , si ottiene la (68), che esprime

l'equilibrio termodinamico relativo all'equazione  $\rho$ -sima e  $\Delta G_\rho^o$  è uguale  $\sum_{i=1}^n \nu_{\rho i} \mu_i^o(T, P)$  ( $\nu_{\rho i}$  è il coefficiente stechiometrico della specie  $i$ -sima nell'equazione  $\rho$ -sima).

$$K_\rho = \exp \left( \frac{-\Delta G_\rho^o}{RT} \right) = \prod_{i=1}^n a_i^{\nu_{\rho i}} \quad (65)$$

Il meccanismo di chemiassorbimento si basa sulla formazione di shell successivi di idratazione attraverso un meccanismo a step di reazioni, dove  $BOH$  rappresenta la specie polare assorbita. L'evidenza sperimentale conferma che le  $K$  di reazione per i vari step di idratazione vanno progressivamente diminuendo in quanto l'interazione della specie chemiassorbita con il sito acido idratato  $A^-BOH_2^+$  è progressivamente schermata dagli shell intermedi e le interazioni decadono con la distanza tra i gruppi interagenti. In tal senso si assume di considerare solo le molecole assorbite per effetto di reazioni con  $K > 1$  (il valore di soglia è comunque un elemento di flessibilità del modello). Per le reazioni con  $K$  più basso si assume che le interazioni sono sufficientemente basse da assumere che le molecole d'acqua in esse coinvolte possono essere tenute in conto come molecole assorbite fisicamente. Le deboli interazioni di tali reazioni sono tenute in conto nel coefficiente di attività.





Si tratta a questo punto di valutare i coefficienti di attività. Datta ha proposto di scrivere per esse le (73), dove  $\theta_j$  è dato dalle (74) e rappresenta l'attività del sito acido a cui sono legate  $j$  molecole di acqua. Infine  $a_i$  è l'attività dell'acqua all'interno della membrana (quella ovviamente derivante dall'assorbimento totale).

$$\theta_1 = K_1 \theta_0 a_{i,m}; \quad \theta_2 = K_2 \theta_1 a_{i,m} = K_1 K_2 \theta_0 a_{i,m}^2; \quad \theta_3 = K_1 K_2 K_3 \theta_0 a_{i,m}^3 \dots \text{etc.} \quad (73)$$

$$\theta_j = K_j \theta_{j-1} a_{i,m} = \left( \prod_{\rho=1}^j K_{\rho} \right) \theta_0 a_{i,m}^j \quad (74)$$

L'espressione per  $\theta_j$  fornita da Datta, ha proposto di considerare come attività la frazione di siti del tipo  $\theta_j$  rispetto al numero totale di siti acidi. In alternativa si può considerare la frazione molare classica tra i siti del tipo  $\theta_j$  (con  $j$  molecole di acqua legate) rispetto alla somma totale di moli di acqua assorbite (comprese quelle di tipo free) e di moli di siti acidi. (introducendo eventualmente i coefficienti di attività). La relazione tra le due definizioni è molto semplice:  $a_j^{sito} = \theta_j / (1 + \lambda_I)$ . Tale relazione si ottiene dalla definizione di  $a_j^{sito}$  dividendo denominatore e numeratore per il numero totale di moli di siti

acidi e ricordando la definizione di  $\lambda_l$ . Per non ingenerare confusione è bene precisare che si è scelto il secondo approccio per cui lasciando intatta la definizione di Datta su  $\theta_j$  a rigore nelle (73) e (74) deve esserci l'attività  $a_j^{sito}$  in luogo di  $\theta_j$ . A questo punto è possibile ottenere la (75) che esprime l'acqua assorbita chimicamente  $\lambda_i^C$ . Infatti per definizione di  $\theta_j$  si ha che  $\lambda_i^C = \sum_{j=1}^{\nu} \theta_j j$ . Ricordando che  $\theta_j = a_j^{sito} (1 + \lambda_l)$ . Sostituendo per  $a_j^{sito}$  l'espressione derivante dalla (74) si ottiene la (75):

$$\lambda_i^C = \sum_{j=1}^{\nu} \left( \prod_{\rho=1}^j K_{\rho} \right) j (1 + \lambda_l) a_0^{sito} a_{i,m}^j \quad (75)$$

Abbiamo pertanto  $\nu+1$  attività dei siti acidi incogniti, considerando che  $a_{i,m}$  è correlato dalla (58) alla attività esterna alla membrana tipicamente imposta. Utilizzando le  $\nu$  equazioni (73) e ricordando che:

$$\sum_{j=0}^{\nu} a_j^{sito} / \gamma_j(a_j^{sito}) + a_{i,m} / \gamma_{water}(a_{i,m}) = 1$$

è possibile eliminare  $a_0^{sito}$ . Il problema è che si devono determinare le  $K$  di reazione. In tal senso sono stati proposti diversi approcci semplificati. Uno molto semplicistico assume le  $K$  tutte uguali e pari a  $K_l$  della prima reazione. Tale ipotesi porta alla (76):

$$\lambda_i^c = \frac{K_I a_i}{1 - K_I a_i} \left( \frac{1 - (\nu + 1)(K_I a_i)^\nu + \nu(K_I a_i)^{\nu+1}}{1 - (K_I a_i)^{\nu+1}} \right) (1 + \lambda_1) \quad (76)$$

Se assumiamo che le  $K_j$  diminuiscano al crescere con  $j$ , ipotesi come visto in precedenza più ragionevole e supportata dall'evidenza sperimentale sono state ottenute altre formulazioni. Una di queste ipotizza che  $\Delta G_\rho^0 = \rho^{-3}$ . In tal caso si può scrivere la (77):

$$\prod_{\rho=1}^{\nu} K_\rho = \exp \left[ -\frac{\Delta G_I^0}{RT} \left( \sum_{\rho=1}^j \frac{1}{\rho^q} \right) \right] \approx K_I \quad (77)$$

Combinando la (77) con la (75) si ottiene la (78):

$$\lambda_i^c = \frac{K_I a_i}{1 - a_i} \left( \frac{1 - (\nu + 1)(a_i)^\nu + \nu(a_i)^{\nu+1}}{1 + (K_I - 1)a_i - K_I(a_i)^{\nu+1}} \right) (1 + \lambda_1) \quad (78)$$

L'evidenza sperimentale mostra come la (76) e la (77) rappresentano due casi estremi all'interno del quale ricade l'isoterma di chemiassorbimento; in effetti la velocità con cui decadono le  $K$  è minore di quanto imposto dalla (77). Per tale motivo è stato introdotto un parametro empirico  $\lambda_{i,m}$  che porta a scrivere la (79).

$$\lambda_i^c = \lambda_{i,m} \frac{K_I a_i}{1-a_i} \left( \frac{1-(\nu+1)(a_i)^\nu + \nu(a_i)^{\nu+1}}{1+(K_I-1)a_i - K_I(a_i)^{\nu+1}} \right) (1+\lambda_I) \quad (79)$$

In conclusione per il caso di assorbimento da liquido, si utilizzano le equazioni (79) e (53) per ottenere un'espressione implicita, stante la (79), per l'assorbimento totale  $\lambda_I$  la (64) fornisce  $\lambda_i^F$  la (58) relaziona  $a_{i,M}^F$  (a sua volta correlata a  $\lambda_i^F$  dalla (64)) ad  $a_{i,L}$  la (65) e la (66) definiscono la pressione osmotica introdotta dalla (58) e reintroducono una dipendenza implicita da  $\lambda_I$ . In tal modo si ottiene l'equazione che fornisce una relazione implicita per  $\lambda_I$  per l'assorbimento da liquido. A rigore la (79) contiene l'attività totale  $a_{i,M}$  dell'acqua nella membrana. Questa è correlabile alle frazioni molari free e legate attraverso l'uso dell'equazione (64) una volta per le molecole legate chimicamente ed una volta per quelle legate fisicamente utilizzando il corrispondente  $\lambda$ . Datta ha proposto di considerare nella (79) l'attività dell'acqua (liquida e vapore rispettivamente) esterna secondo un classico approccio di equilibrio chimico in cui non ha senso distinguere tra acqua esterna ed interna alla membrana, in quanto questo approccio è proprio tipicamente dell'assorbimento fisico. In tal modo la relazione per l'assorbimento è più semplice e porta nel caso di acqua liquida esterna alla relazione:



$$\left\{ \lambda_{i,L} - (I + \lambda_{i,L}) \frac{\lambda_{i,m} K_I a_{i,L}}{(I - a_{i,L})} \left[ \frac{I - (\nu + I)(a_{i,L})^\nu + \nu(a_{i,L})^{\nu+I}}{I + (K_I - I)a_{i,L} - K_I(a_{i,L})^{\nu+I}} \right] \right\}^{-I} = \alpha_{i,L}^{-I} \exp$$

$$\left\{ \frac{\bar{V}_i}{RT} \left( \frac{\kappa \lambda_{i,L}}{\lambda_{i,L} + \frac{\bar{V}_M}{\bar{V}_i}} \right) \right\} - I$$

Nel caso di assorbimento da vapore si procede in maniera analoga utilizzando la (59) in luogo della (58) e la (60) per esplicitare la pressione derivante dalla tensione interfacciale. Nelle ipotesi di Datta si ottiene:

$$\left\{ \lambda_{i,V} - (I + \lambda_{i,V}) \frac{\lambda_{i,m} K_I a_{i,V}}{(I - a_{i,V})} \left[ \frac{I - (\nu + I)(a_{i,V})^\nu + \nu(a_{i,V})^{\nu+I}}{I + (K_I - I)a_{i,V} - K_I(a_{i,V})^{\nu+I}} \right] \right\}^{-I} =$$

$$\alpha_{i,V}^{-I} \exp \left\{ \frac{\bar{V}_i}{RT} \left( \frac{\kappa \lambda_{i,V}}{\lambda_{i,V} + \frac{\bar{V}_M}{\bar{V}_i}} - (S \sigma \cos \theta) \left( I + \frac{\bar{V}_M}{\bar{V}_I} \frac{I}{\lambda_{i,V}} \right) \right) \right\} - I$$

dove  $\lambda_{i,L}$  e  $\lambda_{i,V}$  rappresentano l'assorbimento totale da liquido e da vapore rispettivamente.

Dal confronto tra le precedenti due relazioni, ponendo l'attività dell'acqua pari ad uno si evidenzia che il paradosso di Schroeder vale in generale per l'assorbimento totale.

### 3.5 Conducibilità protonica in funzione dell'assorbimento

In questo paragrafo è proposto un modello che propone la determinazione della conducibilità protonica in ionomeri idrati del tipo del nafion basato sull'integrazione di un modello di “dusty-fluid” per il trasporto e di uno di tipo percolativo per gli aspetti strutturali. Inoltre nella trattazione è inclusa la termodinamica della dissociazione dei gruppi acidi dello ionomero in presenza di solventi polari come l'acqua, modellando fra l'altro l'assorbimento di solventi da vapore usando il modello di BET con numero di strati finito. [6]

L'equazione (80) rappresenta il modello diffusivo multispecie di Stefan-Maxwell generalizzato, dove  $v_i^D$  rappresenta la velocità diffusionale della specie  $i$  rispetto alla velocità media di massa.

$$-\frac{c_i}{RT} \nabla_T \mu_i^e = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{c_i c_j}{c D_{ij}} (v_i^D - v_j^D) \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (80)$$

Nell'equazione (81) è esplicitato il gradiente del potenziale a  $T$  costante che rappresenta la forza spingente del fenomeno diffusivo, dove  $\gamma_i$  è il coefficiente di attività della specie  $i$ -sima e  $\bar{V}_i$  il corrispondente volume parziale molare;  $\Phi$  è il potenziale elettrico e  $z_i$  la carica della specie  $i$ -sima.

$$\nabla_T \mu_i^e = \nabla_T \mu_i + z_i F \nabla \Phi = (RT \nabla \ln c_i + RT \nabla \ln \gamma_i + \bar{V}_i \nabla p) + z_i F \nabla \Phi \quad (81)$$

L'equazione (82) rappresenta una formulazione alternativa della (80) in termini di coefficiente di frizione che sono introdotti nella (83),

$$-c_i \nabla_T \mu_i^e = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n c_i c_j \zeta_{ij} (v_i^D - v_j^D) \quad (82)$$

dove  $\zeta_{ij}$  è il coefficiente di frizione per l'interazione tra la specie  $i$  e quella  $j$ .

$$\zeta_{ij} \equiv \frac{RT}{cD_{ij}} \quad (83)$$

Come è noto la  $F_{ij}$ , che rappresenta la forza d'interazione tra la specie  $i$  e la  $j$ , per unità di moli della specie  $i$  quando la specie  $j$  è presente in concentrazione unitaria, è data da  $F_{ij} = - \zeta_{ij} (v_i^D - v_j^D)$

Nell'ambito del “dusty model” la membrana ionomerica viene vista come una specie  $j = M$  con un peso molecolare pari al peso molecolare equivalente definito come il peso per unità di moli del gruppo ionomerico (1100 per il Nafion) e con una velocità diffusionale  $v_M^D = 0$ . Considerando che la concentrazione dei gruppi ionomerici è praticamente pari alla concentrazione totale, la (80) può essere così riscritta:

$$-\frac{c_i}{RT} \nabla_T \mu_i^e = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{c_i c_j}{c D_{ij}^e} (v_i^D - v_j^D) + \frac{c_i}{D_{iM}^e} v_i^D \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (84)$$

dove  $D_{ij}^e$  e  $D_{iM}^e$  sono i coefficienti di diffusività effettivi che tengono conto dell'effetto di tortuosità e di restrizione di volume indotto dalla reale struttura interconnessa del polimero; essi sono legati ai coefficienti di diffusività nel continuo dalle relazioni (85) e (87) dove  $K_0$  e  $K_1$  sono i coefficienti strutturali.

$$D_{ij}^e = K_1 D_{ij} \quad (85)$$

$$K_1 = (\varepsilon - \varepsilon_0)^q \quad (86)$$

Nella (86) per la determinazione di  $K_1$  abbiamo utilizzato un modello a soglia percolativa, dove  $\varepsilon$  è la frazione volumetrica disponibile per la diffusione (nel nostro caso frazione volumetrica di acqua);  $q$  è l'esponente di Bruggeman ed è ritenuto una costante universale pari ad 1.5 ed  $\varepsilon_0$  è la soglia percolativa al di sotto della quale non si chiudono i cammini percolativi per la diffusione. Non esistono al momento correlazioni teoriche per  $K_0$  per sistemi liquido-polimero ed è tipicamente trattato come parametro di fitting.

$$D_{iM}^e = K_0 D_{iM} \quad (87)$$

L'equazione (88) esplicita la velocità media di massa del sistema che rappresenta il termine convettivo che sommato al termine diffusivo  $v_i^D$  fornisce la velocità totale  $v_i$  della specie  $i$ -sima. Essa dipende dal gradiente di pressione e da un termine di campo che tiene conto dell'effetto di trascinamento che agisce sulle specie ioniche. La (88) assume per semplicità che la permeabilità alla Darcy  $B_0$  coincida con quella elettrosmotica  $B_\phi$  tipica di situazioni in cui vale la condizione di simmetria radiale delle cariche nei pori.

$$v = -\frac{B_0}{\eta} \left[ \nabla p + \left( \sum_{j=1}^n c_j z_j \right) F \nabla \Phi \right] \quad (88)$$

Sostituendo l'equazione (88) nella (84) si ottiene la (89) che esprime il bilancio in termini di flussi totali per le specie  $i$ -sime  $N_i = c_i v_i$ .

$$-\frac{c_i}{RT} \nabla_T \mu_i^e = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{c D_{ij}^e} (c_j N_i - c_i N_j) + \frac{N_i}{D_{iM}^e} + \frac{c_i B_0}{\eta D_{iM}^e} \left[ \nabla p + \left( \sum_{j=1}^n c_j z_j \right) F \nabla \Phi \right] \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (89)$$

Sommando sugli indici  $i$  la (89) e considerando nullo la sommatoria su  $i$  del termine di Stefan Maxwell si ottiene la (90), che sostituita nella (89) dà la (92), che può essere scritta in maniera più compatta con la (93).

$$\left[ \nabla p + \left( \sum_{j=1}^n c_j z_j \right) F \nabla \Phi \right] = - \frac{RT}{W} \sum_{j=1}^n \frac{N_j}{D_{iM}^e} \quad (90)$$

$$W \equiv 1 + \frac{B_0 c RT}{\eta} \sum_{h=1}^n \frac{x_h}{D_{hM}^e} \quad (91)$$

$$- \frac{c_i}{RT} \nabla_T \mu_i^e = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{c D_{ij}^e} (c_j N_i - c_i N_j) + \frac{N_i}{D_{iM}^e} - \frac{c_i B_0 RT}{\eta D_{iM}^e W} \sum_{j=1}^n \frac{N_j}{D_{jM}^e} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (92)$$

$$- \frac{c_i}{RT} \nabla_T \mu_i^e = \sum_{j=1}^n H_{ij}^e N_j \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (93)$$

in cui  $H_{ij}^e$  è dato da:

$$H_{ij}^e = (\delta_{ij} - 1) \left( \frac{x_i}{D_{ij}^e} + \frac{c B_0 RT x_i}{\eta D_{iM}^e D_{jM}^e W} \right) + \delta_{ij} \left( \frac{1}{D_{iM}^e} + \sum_{\substack{h=1 \\ h \neq i}}^n \frac{x_h}{D_{ih}^e} - \frac{c B_0 RT x_i}{\eta W (D_{iM}^e)^2} \right) \quad (94)$$

mentre  $\delta_{ij}$  è il coefficiente di Kronecker:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & (j \neq i) \\ 1 & (j = i) \end{cases} \quad (95)$$

L'equazione (93) può essere scritta in termini espliciti per i flussi, ottenendo la (96), dove  $\kappa_{ij}^e$  sono i termini della matrice  $[H^e]^{-1}$ .

$$N_i = -\frac{1}{RT} \sum_{j=1}^n \kappa_{ij}^e c_j \nabla_T \mu_i^e \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (96)$$

Infine dalla (96) si ottiene la densità di corrente data dalla (97):

$$i = F \sum_{i=1}^n z_i N_i \quad (97)$$

Le equazioni sin qui proposte sono valide in generale per il trasporto di ioni in membrane ionomeriche. Iniziamo ora a caratterizzare il caso specifico del trasporto protonico. In assenza di un solvente polare i protoni presenti sui gruppi acidi  $HA$  sono fermamente attaccati al controione negativo e la conducibilità è molto bassa ( $10^{-7}$  S/cm). La presenza di un solvente accettore protonico  $BH$  (nel nostro caso  $HOH$ ) induce una parziale dissociazione dei gruppi acidi come mostrano le equazioni di equilibrio (98) e (99):



$$\text{H}^+ + \text{BH} \rightleftharpoons \text{BH}_2^+ \quad K_{\text{BH}_2^+} = \frac{a_{\text{BH}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{BH}_2^+}} \quad (99)$$

L'equazione (100) rappresenta la reazione complessiva di protonazione del solvente e si ottiene sommando le due precedenti:

$$\text{HA} + \text{BH} \rightleftharpoons \text{BH}_2^+ + \text{A}^- \quad K_A = \frac{K_{\text{HA}}}{K_{\text{BH}_2^+}} = \frac{a_{\text{BH}_2^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} a_{\text{BH}}} \quad (100)$$

Nel modello qui proposto si stanno considerando gruppi acidi in grado di liberare un solo protone; inoltre si assume che il solvente sia in grado di coordinare un solo protone. Questa è un'ipotesi ragionevole in prima approssimazione anche se a rigore si è visto che sono possibili ulteriori step di protonazione del solvente la cui significatività è funzione crescente del numero di molecole di acqua per moli di gruppo acido. La concentrazione di equilibrio del portatore di carica  $\text{BH}_2^+$  è uguale alla concentrazione di gruppi acidi dissociati per unità di volume della soluzione porosa  $c_{\text{HA},0}$  moltiplicata per il grado di dissociazione  $\alpha$ :

$$c_{\text{BH}_2^+} = c_{\text{HA},0} \alpha \quad (101)$$

Nell'ipotesi di soluzioni ideali si può scrivere la (102):



$$K_{A,C} \equiv \frac{c_{BH_2^+} c_{A^-}}{c_{HA} c_{BH}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(\lambda-\alpha)} \quad (102)$$

Definendo  $\lambda$  il numero di molecole di solvente per sito acido  $c_{BH,0}/c_{HA,0}$  la (102) può essere risolta ottenendo la (103):

$$\alpha = \frac{(\lambda+1) - \sqrt{(\lambda+1)^2 - 4\lambda(1-1/K_{A,C})}}{2(1-1/K_{A,C})} \quad (103)$$

Dall'analisi della (103) si evince come anche in presenza di gruppi acidi forti quali i gruppi sulfonici del Nafion  $SO_3H$ , di forti accettori protonici (acqua) e di valori di equilibrio più elevati di  $\lambda$  per il Nafion (22 in presenza di acqua liquida all'esterno) la dissociazione acida non è completa.

Per il caso in esame in cui l'acqua rappresenta la specie 2 e l'  $H_3O^+$  la specie 1 l'equazione (92) nel caso binario  $n = 2$  ci dà per il flusso di idrogenioni:

$$N_1 = - \left( \frac{c_1}{RT} \right) \frac{1}{\frac{1}{D_{1M}^e} + \frac{1+(v-1)x_1}{D_{12}^e} - \frac{cx_1 B_0 RT}{\eta W D_{1M}^e} \left( \frac{1}{D_{1M}^e} - \frac{v}{D_{2M}^e} \right)} (\nabla_T \mu_1 + z_1 F \nabla \Phi) \quad (104)$$

dove  $v = -N_2/N_1$  è il rapporto di flusso.

E l'equazione (91) diviene:

$$W = 1 + \frac{cB_0 RT}{\eta} \left( \frac{x_1}{D_{1M}^e} - \frac{1-x_1}{D_{2M}^e} \right) \quad (105)$$

Nella presente formulazione assumeremo  $\nu = 1$  (controflusso equimolare in un sistema stazionario e chiuso). A rigore in una fuel cell in condizioni stazionarie  $\nu = -3/2$  infatti per ogni coppia di  $H^+$  che trascina con sé verso il catodo due molecole di acqua si ha anche la formazione di un'ulteriore molecola di acqua al catodo stesso. Più in generale si può scrivere un'altra equazione per il flusso della specie due, ottenuta come la (104) a partire dalla (92). Inoltre considerando che le due specie diffondenti sono molto simili, si ha che  $D_{1M}^e \approx D_{2M}^e$ . Si osservi che, assumendo l'ipotesi di equimolarità, il secondo membro della (90) è nullo. Inoltre considerando l'elettroneutralità esplicitata dalla (101) anche il secondo termine al primo membro della (90) è nullo (in altri termini il sistema è mediamente elettroneutrale e non c'è moto d'insieme derivante dal campo) e di conseguenza risulta nullo il gradiente di pressione. Infine, considerando l'elettroneutralità e l'assunzione di uniformità spaziale dei gruppi acidi sulfonici, si può assumere nullo il gradiente di concentrazione degli  $H^+$ . Sulla base di tutte queste ipotesi la (104) diviene la (106) e la (97) diviene la (107):

$$N_1 = - \left( \frac{1}{D_{1M}^e} + \frac{1}{D_{12}^e} \right)^{-1} \frac{F}{RT} c_1 z_1 \nabla \Phi \quad (106)$$

$$i = -D_{12}^e \left( 1 + \frac{D_{12}^e}{D_{1M}^e} \right)^{-1} \frac{F^2}{RT} c_1 z_1^2 \nabla \Phi \equiv -\sigma \nabla \Phi \quad (107)$$

Assumendo che l'unica specie conduttiva sono i protoni ed inserendo la (101) nella (107) si ha la (108):

$$\sigma = \frac{F^2}{RT} D_{12}^e \left( 1 + \frac{D_{12}^e}{D_{1M}^e} \right)^{-1} c_{HA,0} \alpha \quad (108)$$

Infine la (109) si ottiene dalla (86) e considerando la definizione  $D_{12}^e/D_{1M}^e = \zeta_{1M}^e/\zeta_{12}^e = (K_1/K_0)(D_{12}/D_{1M}) \equiv \delta$  (parametro di fitting):

$$\sigma = \frac{F^2}{RT} (\varepsilon - \varepsilon_0)^q \left( \frac{D_{12}^e}{1 + \delta} \right) c_{HA,0} \alpha \quad (109)$$

o alternativamente in termini di conducibilità di  $H^+$  in acqua ( $\lambda_1^0 = F^2 |Z_1| D_{12}^0 / RT$ ) si ha:

$$\sigma = (\varepsilon - \varepsilon_0)^q \left( \frac{\lambda_1^0}{1 + \delta} \right) c_{HA,0} \alpha \quad (110)$$

A rigore nella (110) dovrebbe comparire il rapporto  $\Gamma$  tra  $D_{12}$  e quello a diluizione infinita  $D_{12}^0$ , ma poiché tale rapporto dipende poco dalla concentrazione si può assumere pari ad uno. Si ricordi che il valore di  $D_{12}^0$  a

25°C è  $9.312 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Per giustificare un termine così elevato si ricorre ad un meccanismo a salti di Grotthus, in cui una molecola di acqua che coordina un protone per un dato intervallo di tempo cede quindi uno dei suoi tre  $H$  nella forma di protone ad una adiacente, ma non necessariamente l' $H^+$  che ha ricevuto, bensì quello stericamente più favorito a passare alla molecola di acqua adiacente. Tale meccanismo si ha in aggiunta a quello diffusivo di massa.

Il volume parziale molare della membrana è legato alla massa equivalente  $EW$  (massa di polimero per moli di siti acidi) alla densità della membrana ionomerica secca  $\rho_0$  dalla (111):

$$\bar{V}_M \approx \frac{EW}{\rho_0} \quad (111)$$

Inoltre detto  $\bar{V}_2$  il volume parziale molare dell'acqua si ha la (112):

$$c_{HA,0} = \frac{1}{\lambda \bar{V}_2} \quad (112)$$

Ed infine si ha l'espressione per la frazione volumetrica di acqua:

$$\varepsilon = \frac{\lambda}{\frac{\bar{V}_M}{\bar{V}_2} + \lambda} \quad (113)$$

Infine per correlare il numero di molecole di acqua assorbite per numero di moli di gruppi acidi si può utilizzare il modello di BET generalizzato (numero di strati finito);  $C$  è un classico parametro di fitting del modello,  $\lambda_m$  rappresenta l'analogo di  $\lambda$  nel caso in cui un intero layer venga ricoperto,  $n_2$  altro tipico parametro di fitting è il numero di strati interessati. In ogni caso anche  $\lambda_m$  è spesso considerato come un parametro di fitting. Infine  $a_2$  è l'umidità relativa  $p_2/p^0$  dove  $p^0$  è la tensione di vapore dell'acqua.

$$\frac{\lambda}{\lambda_m} = \frac{[Ca_2/(1-a_2)] [1 - (n_2+1)a_2^{n_2} + n_2 a_2^{n_2+1}]}{1 + (C-1)a_2 - Ca_2^{n_2+1}} \quad (114)$$

## Riferimenti bibliografici

- [1] J.S Vrentas et al, *Macromolecules* 24, 2404-2412 (1991)
- [2] R. Datta et al, *Journal of electrochemical Society* 150 (12) E601-607 (2003)
- [3] A. Jonquieres, A. Fane, *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 1415-1430 (1998)
- [4] Zhang et al, , *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 89,1063-1072 (2000)
- [5] *Physical chemistry of surfaces* (3rd Ed.), Arthur W. Adamson, Wiley-Interscience, New York, (1976)
- [6] R.Datta, *Journal of Electrochemical Society* 147, 9, 3242-3250 (2000)
- [7] *Principles of polymer chemistry*, P.J.Flory, Cornell University Press, Ithaca (1953)
- [8] K.A.Mauritz and C.E.Rogers, *Macromolecules*, 18, 483-491 (1985)

## **Capitolo 4**

### **Materiali e metodi**

#### **4.1 Membrane polimeriche per small fuel cells**

Le membrane polimeriche utilizzate come elettroliti solidi per lo sviluppo di una small fuel cell devono realizzare l'isolamento elettronico al fine di stabilire una differenza di potenziale tra gli elettrodi, garantendo nel contempo, un'elevata conducibilità protonica, in modo da realizzare curve caratteristiche nel piano I-V che minimizzino le cadute di tensione associate alla resistività propria della membrana. Le altre cause di caduta di tensione vanno minimizzate agendo sull'ottimizzazione dell'assemblaggio elettrodi-membrana e sull'ottimizzazione del flusso di gas attraverso gli elettrodi in relazione alla distribuzione del catalizzatore e dei pori.

Da una ricerca bibliografica rivolta all'individuazione delle tecniche adoperate per realizzare membrane polimeriche per small fuel cell è emerso che tra le più interessanti vi sono:

- solfonazione del polistirene
- metodo sol-gel per ottenere ibridi Nafion-silice
- realizzazione di blend polimeriche a base di SPEKK

## 4.2 Solfonazione del polistirene sindiotattico

Alcuni ricercatori dell'università di Pisa [1] hanno proposto una tecnica di solfonazione del polistirene atattico che consiste nell'introduzione di gruppi  $-SO_3H$  sugli anelli benzenici del polistirene e che può essere realizzata utilizzando diversi agenti sulfonanti quali l'acido clorosulfonico, l'acido solforico o l'acetil-solfato.

La presenza di tali gruppi acidi consente di legare molecole d'acqua al sistema influenzando direttamente la diffusività dello ione  $H^+$ , che si sposta attraverso la membrana, sotto l'azione di un gradiente di potenziale chimico, sotto forma di  $H_3O^+$ .

La situazione è resa più complessa dalla presenza di termini convettivi e retrodiffusivi (rispetto all'elettrosmotic-drag dovuto all' $H_3O^+$ ) relativi all'acqua libera.

La solfonazione proposta dal gruppo di Pisa mostra come la conducibilità aumenta bruscamente in corrispondenza di un ben preciso valore del grado di solfonazione. Questo risultato è stato collegato alla nascita di cluster idrofilici nel sistema, caratterizzati da canali percolativi al cui interno vi è acqua ed in cui si realizza il meccanismo di trasporto del protone. Si ottiene quindi una struttura simile a quella del più costoso Nafion e con conduttività protonica paragonabile. In effetti è proprio la realizzazione di tali canali il risultato più importante da conseguire per realizzare una membrana conduttrice piuttosto che una semplice introduzione di gruppi ionici, i quali sono associati alla sola idrofilia del sistema.

Sulla base dell'esperienza condotta dai ricercatori dell'Università di Pisa, si è pensato di realizzare la membrana elettrolitica con polistirene sindiotattico solfonato (s-PS) (vedi Fig. 1).

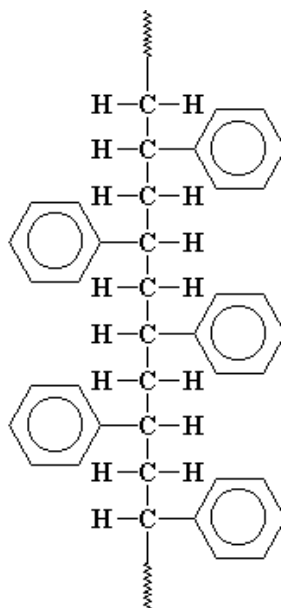


Fig.1 . Polistirene Sindiotattico.

Tale polimero, se trattato con opportuni solventi clatranti (cloroformio), nello stato non sulfonato, assume forme semicristalline caratterizzate da strutture a canali (nanocavità), che potrebbero essere riprodotte nella forma sulfonata. Questo determinerebbe la formazione di sistemi percolativi all'interno della membrana, limitando il grado di solfonazione rispetto al polistirene atattico. Per studiare le proprietà termodinamiche del polistirene sindiotattico, quali la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), di fusione ( $T_m$ ), di cristallizzazione ( $T_c$ ) e quella di degradazione, sono stati utilizzati un TA Instrument 2920 Calorimetro Differenziale a Scansione (DSC) e una TA Instrument 2950 Bilancia Termogravimetrica (TGA) muniti di flusso di azoto puro. L'analisi calorimetrica (DSC) è stata effettuata con una scansione su un campione di s-PS del peso di 8,47 mg, da 25°C a 300°C, ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min. In Fig. 2 è riportato il termogramma ottenuto nel quale è ben visibile la  $T_g$  a circa 105°C, la  $T_c$  a quasi 130°C e la  $T_m$  a circa 270°C.



Sample: s-PS non trattato  
Size: 8.4300 mg  
Method: Isothermal Curing  
Comment: scan da 25°C a 300° 10°C/min

DSC

File: C:\DSC\Teresa\s-PSnontrattato.001  
Operator: teresa  
Run Date: 4-Jul-02 15:37  
Instrument: 2920 MDSC V2.6A

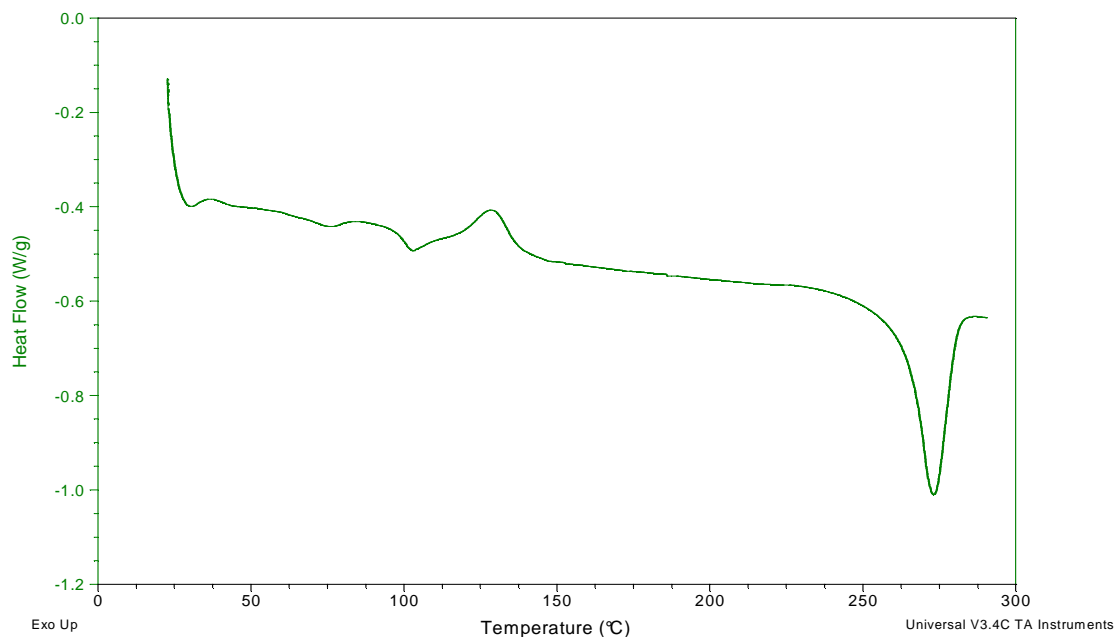


Fig.2. Termogramma relativo al polistirene sindiotattico.

Mediante l'analisi termogravimetrica (TGA) su di un campione di s-PS del peso di 14,707 mg è stata determinata la temperatura di degradazione del polimero. La scansione è stata effettuata da 25°C a 600°C alla velocità di 10°C/min in azoto. In Fig. 3 è riportato il diagramma ottenuto, dal quale si ricava che la temperatura di degradazione del polimero non sulfonato è a circa 380°C.

Sample: s-PS non trattato  
Size: 14.7070 mg  
Method: Ramp  
Comment: Scan 30°C - 700°C a 10°C/min

TGA

File: C:\...TGA\Teresals-PSnontrattato.001  
Operator: Teresa  
Run Date: 4-Jul-02 15:28  
Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

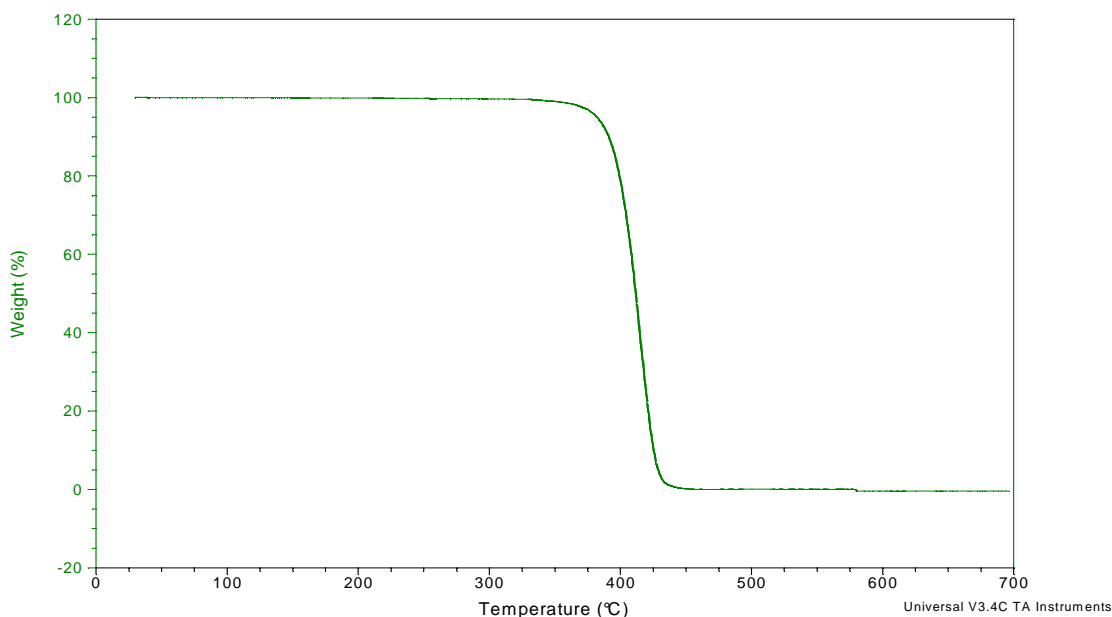


Fig.3. TGA relativa al polistirene sindiotattico.

Il polistirene sindiotattico ha quattro differenti forme cristalline: le forme  $\alpha$  e  $\beta$ , che si ottengono da catene di s-PS *trans*-planari, e quelle  $\gamma$  e  $\delta$ , che si ottengono da catene di s-PS a struttura elicoidale  $s(2/1)2$  [2-11]. Soprattutto la forma metastabile  $\delta$  ( $\delta$  vuota ottenuta con evaporazione rapida del solvente clatrante) e quella clatrata ( $\delta$  piena, contenente il solvente) sono particolarmente interessanti per la realizzazione di membrane polimeriche per small fuel cell, poiché portano alla formazione di nanoporosità, all'interno della struttura della membrana, che dovrebbero consentire, a solfonazione avvenuta, l'assorbimento e l'intrappolamento d'acqua.

Il primo step dell'attività di laboratorio riguarda quindi la solfonazione del s-PS. Infatti l'introduzione di gruppi idrofilici di acido sulfonico rende la membrana igroscopica; una volta che la membrana si è riempita d'acqua, i domini sulfonati all'interno della matrice si espandono e si riarrangiano,

formando una struttura microscopicamente omogenea. Questa distribuzione omogenea è necessaria quando bisogna ottenere dei canali per la conduzione protonica e quindi un'elevata conduttività. In Fig. 4 è rappresentato il polistirene con l'acido solfonico legato.

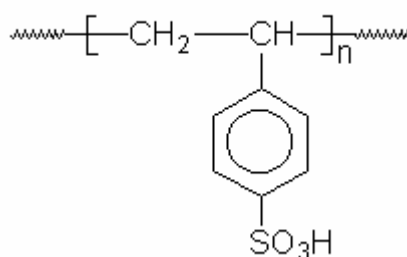


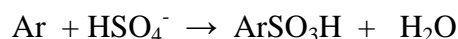
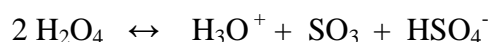
Fig.4 . Polistirene sulfonato.

Per la solfonazione del polistirene si possono utilizzare diversi agenti solfinanti (acido solforico fumante e concentrato, acido clorosulfonico, ecc.). In laboratorio sono state eseguite due procedure: una che comporta l'utilizzo di acido solforico fumante e l'altra che utilizza acido clorosulfonico in soluzione con cloroformio.

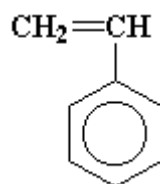
#### 4.2.1 Solfonazione con $\text{H}_2\text{SO}_4$ fumante

Per effettuare la solfonazione con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fumante i pellets di s-PS sono stati macinati, per quattro ore in un mulino, in modo da ottenere una polvere con granulometria sufficientemente piccola. Lo step di macinazione è molto importante poiché la solfonazione con acido solforico fumante (Aldrich

Chemicals,  $H_2SO_4$  98%) avviene solo sulla superficie del s-PS poichè il polimero non è solubilizzato dall'acido. Ne consegue che maggiore è la superficie esposta all'attacco dell'acido e più efficace risulterà la solfonazione. Effettuata la macinazione del polistirene sindiotattico, è stata preparata una soluzione con s-PS macinato e acido solforico (2,5 g di s-PS e 10 ml di  $H_2SO_4$ ). La soluzione, posta in un pallone a refluxo su una piastra riscaldante con agitazione magnetica, è stata messa in un bagno d'olio termostato a  $100^\circ\text{C}$  per più di un'ora fin quando si è formata una soluzione così viscosa da non consentire ancora l'agitazione magnetica. Il meccanismo della reazione coinvolge la formazione preliminare di anidride solforica ( $SO_3$ ) dall'acido solforico. La sequenza delle reazioni è di seguito riportata:



dove  $Ar$  è:



Per effettuare il lavaggio alla soluzione ottenuta è stata aggiunta acqua distillata. La soluzione finale è stata conservata in frigo per tutta la notte e poi,

portata a temperatura ambiente, si è proceduto alla dispersione, sempre mediante agitazione magnetica, del polimero sulfonato in modo da effettuare i lavaggi successivi. Infatti una serie di lavaggi con acqua distillata e successive filtrazioni consentono di eliminare l'acido residuo. Nell'ultimo step si porta il polimero in stufa sotto vuoto alla temperatura di 100°C, in modo da far evaporare l'acqua residua.

La polvere di polistirene sulfonato è stata caratterizzata attraverso lo spettroscopio FT-IR per rilevare la presenza dei gruppi sulfonati attaccati all'anello. L'analisi spettroscopica dei campioni è stata effettuata utilizzando un FT-IR Nicolet modello Nexus.

Il confronto con lo spettro della polvere di polimero non sulfonata ha consentito di verificare la solfonazione da un punto di vista qualitativo. In Fig. 5 sono riportati i due spettri ottenuti: quello in rosso si riferisce al s-PS sulfonato mentre quello in nero al s-PS non funzionalizzato.

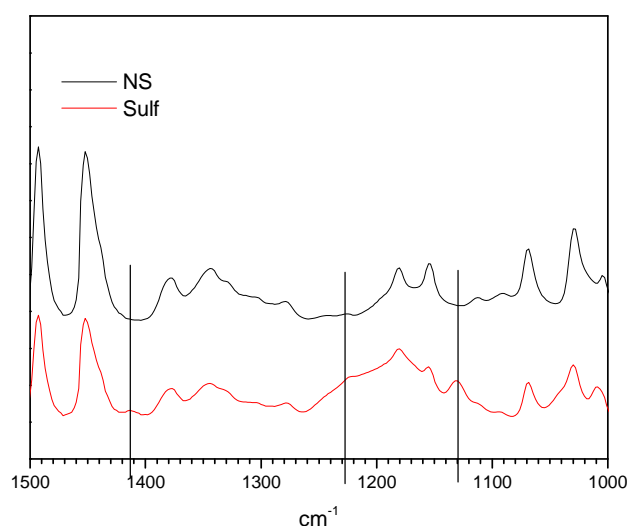


Fig.5 . Spettro IR s-PS non sulfonato e s-PS sulfonato con acido solforico.

L'analisi all'IR rivela le bande a 1300 ed a 1550  $\text{cm}^{-1}$  che indicano l'avvenuta solfonazione, anche se in bassa resa.

Su di un campione di s-PS solfonato, del peso di 8,17 mg, è stata eseguita l'analisi calorimetrica. La scansione, condotta da 25°C a 300°C ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min, ha rilevato che la solfonazione con acido solforico non ha modificato le proprietà termodinamiche del polimero, infatti il termogramma del polistirene solfonato è uguale a quello del polistirene non solfonato. Dall'analisi calorimetrica si evince che la solfonazione con acido solforico non consente di ottenere i risultati voluti e quindi non si è proceduto con la verifica quantitativa della solfonazione.

#### **4.2.2 Solfonazione in soluzione con acido clorosulfonico**

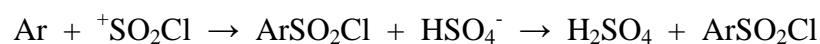
Un metodo di solfonazione del polistirene sindiotattico, che dovrebbe risultare più efficace di quello con l'acido solforico, prevede l'uso di acido clorosulfonico (Aldrich Chemicals,  $\text{ClSO}_3\text{H}$  99%). Per quanto riguarda questo tipo di solfonazione si sono seguite due strade alternative: la solfonazione del polimero solubilizzato in cloroformio e la solfonazione della membrana di polistirene sindiotattico. In entrambi i casi l's-PS si trova nella sua forma clatrata poichè il solvente utilizzato è il cloroformio.

##### **4.2.2.1 Solfonazione del polimero solubilizzato**

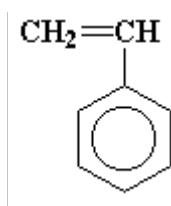
Per effettuare questo tipo di solfonazione si prepara una soluzione di s-PS in cloroformio ( $\text{CHCl}_3$  99,9% HPLC grade, Aldrich Chemicals), così da ottenere

la forma clatrata del polimero, sciogliendo a riflusso (temperatura di ebollizione del cloroformio) e con agitazione magnetica 1 g di s-PS in 50 ml (74,6 gr) di  $CHCl_3$  (soluzione 1,32% in peso di s-PS). Successivamente si fa raffreddare e si aggiungono 10 ml di acido clorosulfonico in modo da ottenere una soluzione al 16,6% di acido in cloroformio.

La soluzione viene tenuta in agitazione per 24 ore in modo da far avvenire la seguente reazione:



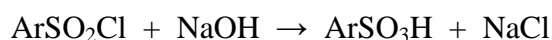
dove  $Ar$  è sempre:



Come si può vedere per ogni gruppo arilico da solfonare occorrono due molecole di acido. La solfonazione non è ancora completa dal momento che all'arile non deve essere legato il gruppo  $SO_2Cl$ , bensì il gruppo  $SO_3H$ .

Si procede con una serie di lavaggi che consentono di eliminare l'acido non reagito. Prima di lavare con acqua, si effettua una decantazione con cloroformio, in modo da portare in soluzione l'acido. Si ottiene una *slurry* color rosa a cui viene aggiunta acqua distillata per completare il lavaggio. La soluzione ottenuta viene filtrata con una pompa da vuoto ad acqua per eliminare tutto l'acido.

Il polimero sulfonato, ora di colore bianco perchè privo dell'acido, viene raccolto dal filtro e mescolato, a temperatura ambiente, con una soluzione 1M di idrossido di sodio ( $NaOH$ , P.M.=40) (Sodium hydroxide 97% 20-40 Mesh bead, Aldrich Chemicals) per idrolizzare la chloride sulfonica a gruppi sulfonici secondo la seguente reazione:



La polvere di polimero è lasciata nella soluzione basica, per 24 ore, in modo da far avvenire completamente la reazione d'idrolisi.

Prima di filtrare si decanta la soluzione effettuando 2-3 lavaggi con  $NaOH$ , in modo da far andare in soluzione, sotto forma di sale, tutto il cloro. Successivamente si filtra e si lava con acqua distillata per eliminare il cloruro di sodio ( $NaCl$ ), che si è formato in seguito all'idrolisi. Il polimero sulfonato viene raccolto dal filtro e messo in stufa a 70°C per eliminare tutta l'acqua. Si ottengono 1,08 g di s-PS sulfonato.

Sulla polvere così ottenuta è stata eseguita l'analisi microstrutturale con FT-IR, lo spettro presenta una banda intorno ai 1650  $cm^{-1}$  tipica del polistirene solfonato in posizione para. Su di un campione di s-PS sulfonato allo 0,12% per 2 ore, del peso di 7,02 mg, è stata eseguita l'analisi calorimetrica. Le



scansioni sono state condotte da 25°C a 350°C ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min. Nel corso della prima scansione il polimero perde l'acqua incorporata in fase di funzionalizzazione infatti è visibile un solo picco slargato a circa 130°C che evidenzia tale perdita. In Fig. 6 è riportato il termogramma ottenuto.

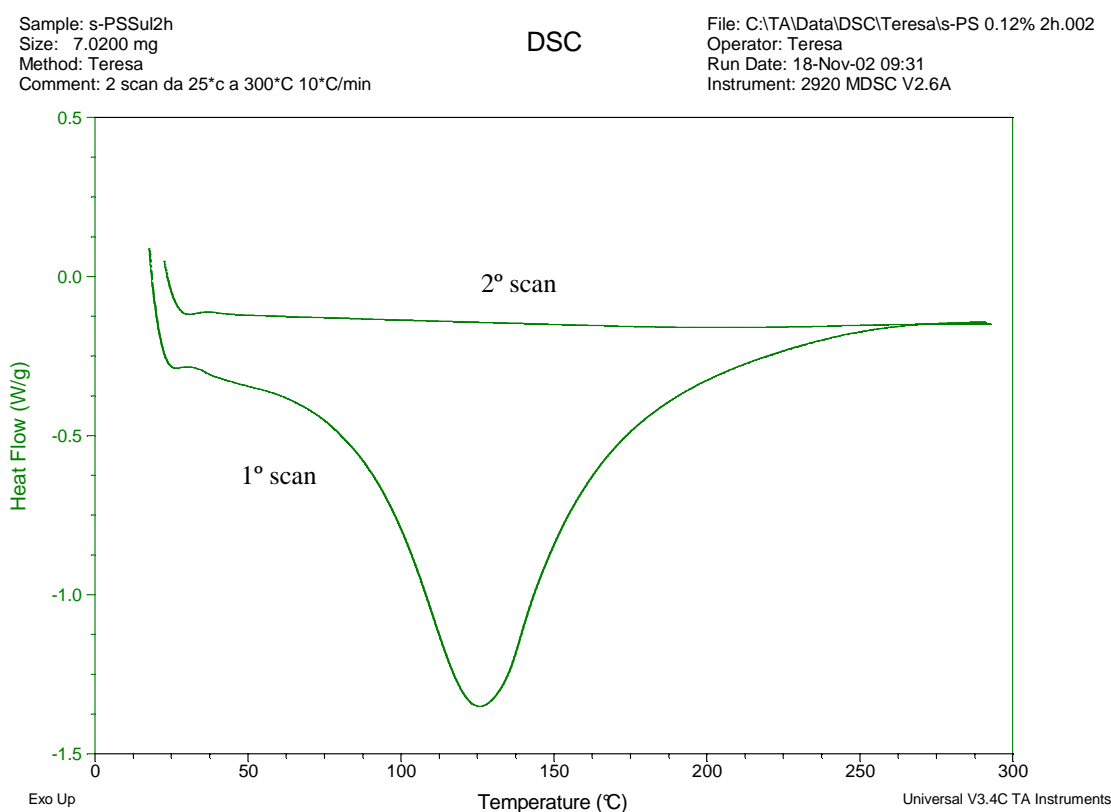


Fig.6. Termogramma relativo alla polvere di s-PS sulfonato allo 0,12% per 2h.

In Fig. 7 è riportata la curva termogravimetrica (TGA) relativa alla polvere sulfonata con una soluzione allo 0,12% di acido per 2 ore. La scansione è stata effettuata da 25°C a 800°C alla velocità di 10°C/min in azoto su un campione del peso 17,033 mg. Si osserva una prima parziale perdita di peso a

circa 100°C in corrispondenza dell'evaporazione dell'acqua. Inoltre l'analisi rivela che la solfonazione aumenta la stabilità termica del polimero dal momento che la temperatura di degradazione del polistirene sindiotattico solfonato è di circa 400°C (vedi Fig. 3) e che a 800°C non si arriva alla completa degradazione del campione analizzato.

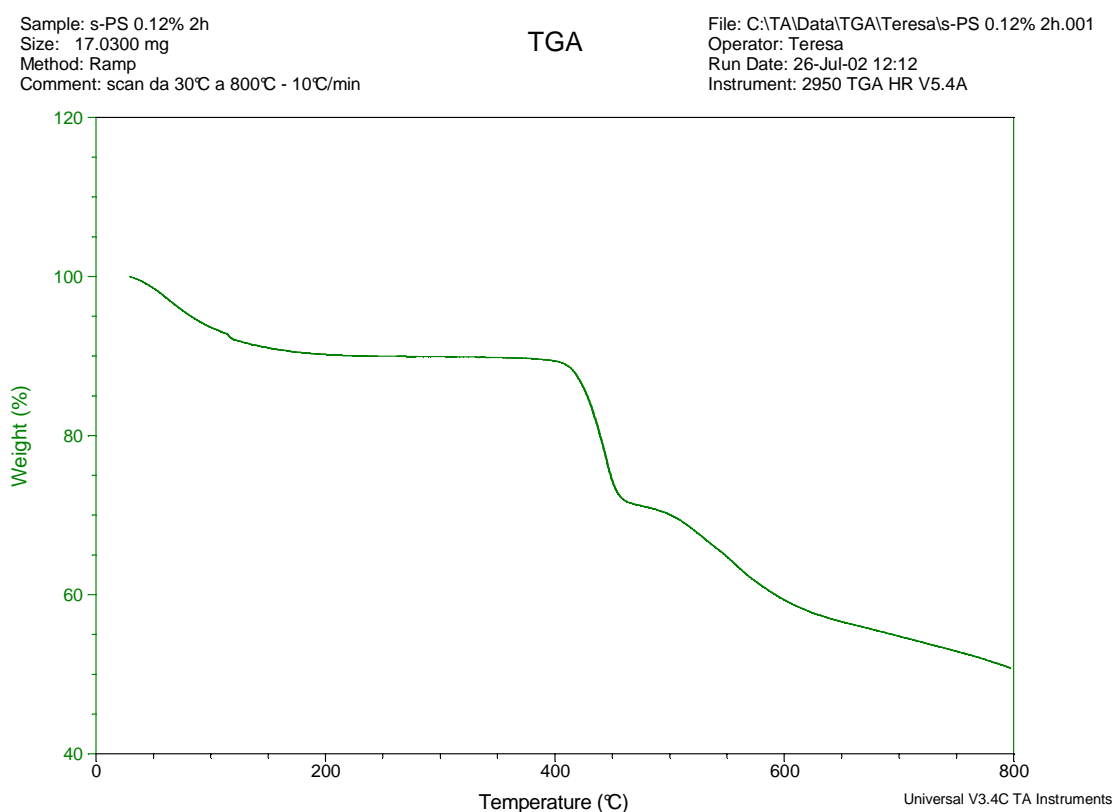


Fig.7. TGA relativa alla polvere di s-PS solfonato allo 0.12% per 2h.

Si sono effettuate diverse solfonazioni variando la percentuale di acido clorosulfonico in soluzione nonché i tempi di reazione. Sono state preparate polveri di polistirene sindiotattico utilizzando una soluzione al 2% di acido per 24 ore e una utilizzando una soluzione al 16,6% sempre per 24 ore.

Alcune delle polveri realizzate sono state caratterizzate all'FT-IR e in Fig. 8 sono riportati gli spettri ottenuti, che risultano identici a quello del polistirene sulfonato in posizione para riportato in letteratura.

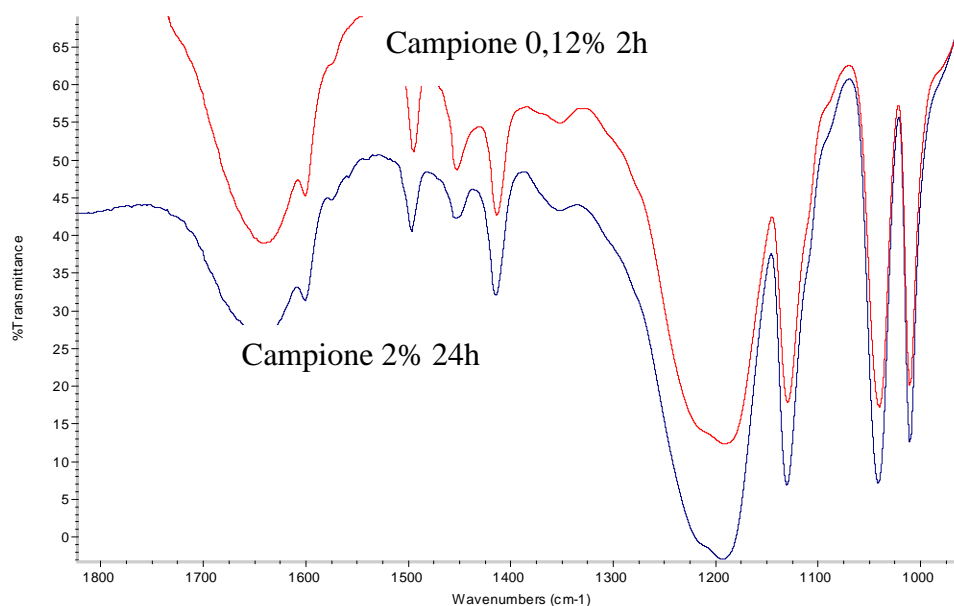


Fig.8. Spettro IR s-PS sulfonato al 2% per 24 h e allo 0,12% per 2h.

#### 4.2.2.2 Solfonazione della membrana

Nella seconda fase dell'attività di laboratorio si è seguita la procedura solitamente adottata per la funzionalizzazione delle membrane per small fuel cell, cioè la solfonazione della membrana precedentemente preparata.

Per la preparazione della membrana il polistirene sindiotattico, questa volta non macinato, viene sciolto in cloroformio (circa 0.5 gr di s-PS in 40 ml di  $CHCl_3$ ) a riflusso ( $\sim 70^\circ C$ ) e depositato per slip-casting su un disco di Petri. Nel film così ottenuto il polistirene sindiotattico è in forma clatrata, grazie ad

una parte del cloroformio, che rimane intrappolato all'interno del film, dal momento che non si fa evaporare completamente il solvente.

La membrana ottenuta viene poi immersa in una soluzione di acido clorosulfonico in cloroformio (40 ml di  $CHCl_3$ ) per 2 ore. Sono state sulfonate diverse membrane variando la concentrazione di acido clorosulfonico in soluzione. I dati sperimentali sono riportati in tabella I.

Campione	s-PS (g)	Acido Clorosulfonico (ml)	Sulfonazione (%)
A	0.5148	0.103	15.565
B	0.4904	0.15	23.796
C	0.4908	0.18	28.532
D	0.4867	0.2	31.969

Tabella I. Condizioni di solfonazione (il tempo di reazione è per tutti i campioni 2 ore)

Le proprietà chimico-fisiche delle membrane preparate e funzionalizzate sono state determinate mediante analisi calorimetriche e termogravimetriche. In Fig. 9 è riportato il termogramma eseguito su di un campione di una membrana di s-PS sulfonata al ~ 28% per 2 ore (campione A), del peso di 10,28 mg. Le scansioni sono state condotte da 30°C a 300°C ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min. Nel corso della prima scansione la membrana sulfonata perde l'acqua incorporata in fase di funzionalizzazione infatti è visibile un solo picco slargato a circa 130°C a prova del fatto che il trattamento eseguito ha reso il polistirene idrofillico. La curva relativa alla seconda scansione evidenzia la temperatura di fusione a circa 260°C.

In Fig. 10 è riportata la curva TG, relativa alla stessa membrana (campione A), ottenuta mediante analisi termogravimetrica (TGA). La scansione è stata effettuata da 30°C a 800°C alla velocità di 10°C/min in azoto su un campione

del peso 14,25 mg. Si osserva una prima perdita di peso a circa 100°C corrispondente all'evaporazione dell'acqua assorbita dalla membrana durante la funzionalizzazione e poi a circa 400°C la degradazione del polimero. I risultati ottenuti con la caratterizzazione delle membrane di s-PS sulfonate sono confrontabili con quelli relativi all' s-PS sulfonato.

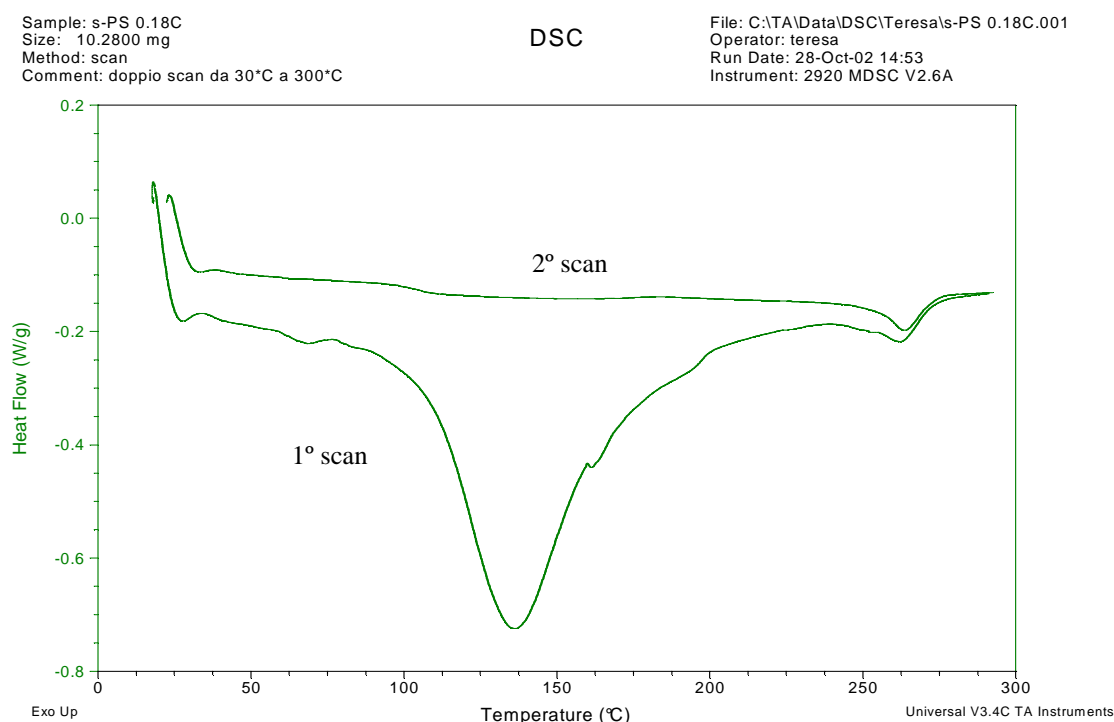


Fig.9. Termogramma relativo a una membrana di s-PS sulfonata.

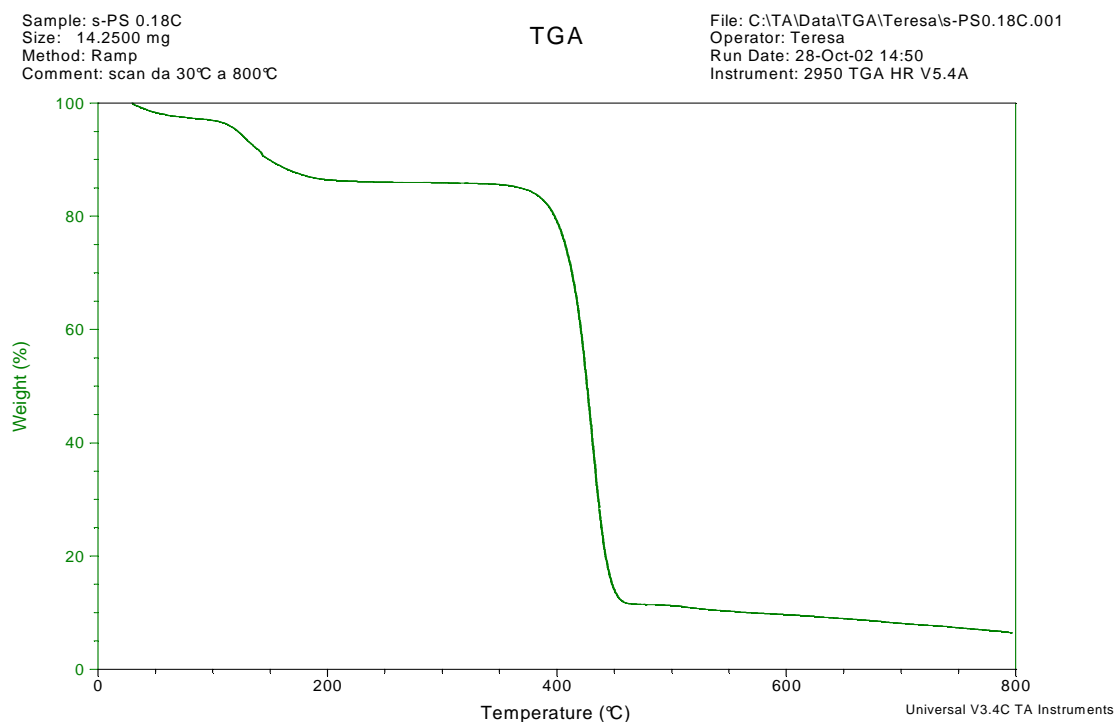


Fig.10 . TGA relativa a una membrana di s-PS solfonata.

Gli spettri IR eseguiti sulle membrane funzionalizzate rilevano l'avvenuta solfonazione. In Fig. 11 e 12 sono riportati gli spettri relativi, rispettivamente, ad una membrana di s-PS non funzionalizzata e a una di s-PS solfonata al 23%. Le bande più significative, che confermano la solfonazione della membrana di s-PS, si osservano nel range  $1000 \div 1300 \text{ cm}^{-1}$  nonchè il picco a  $3500 \text{ cm}^{-1}$ .

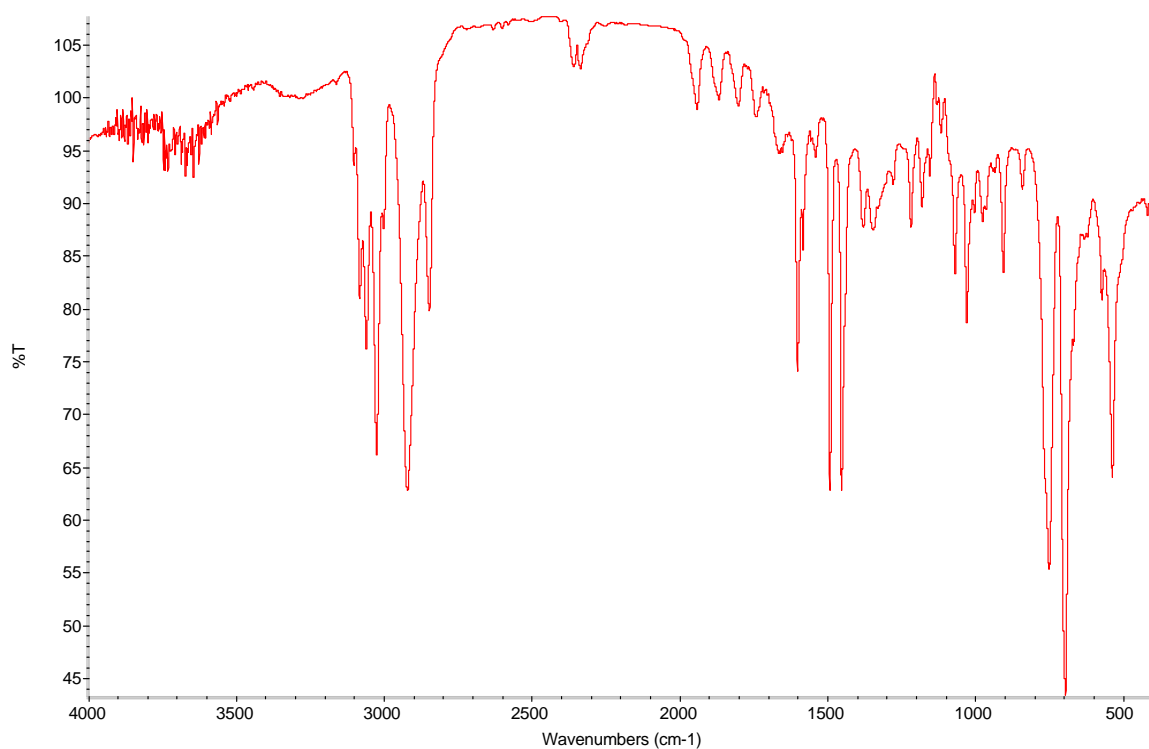


Fig.11. Spettro IR di una membrana di s-PS non funzionalizzata

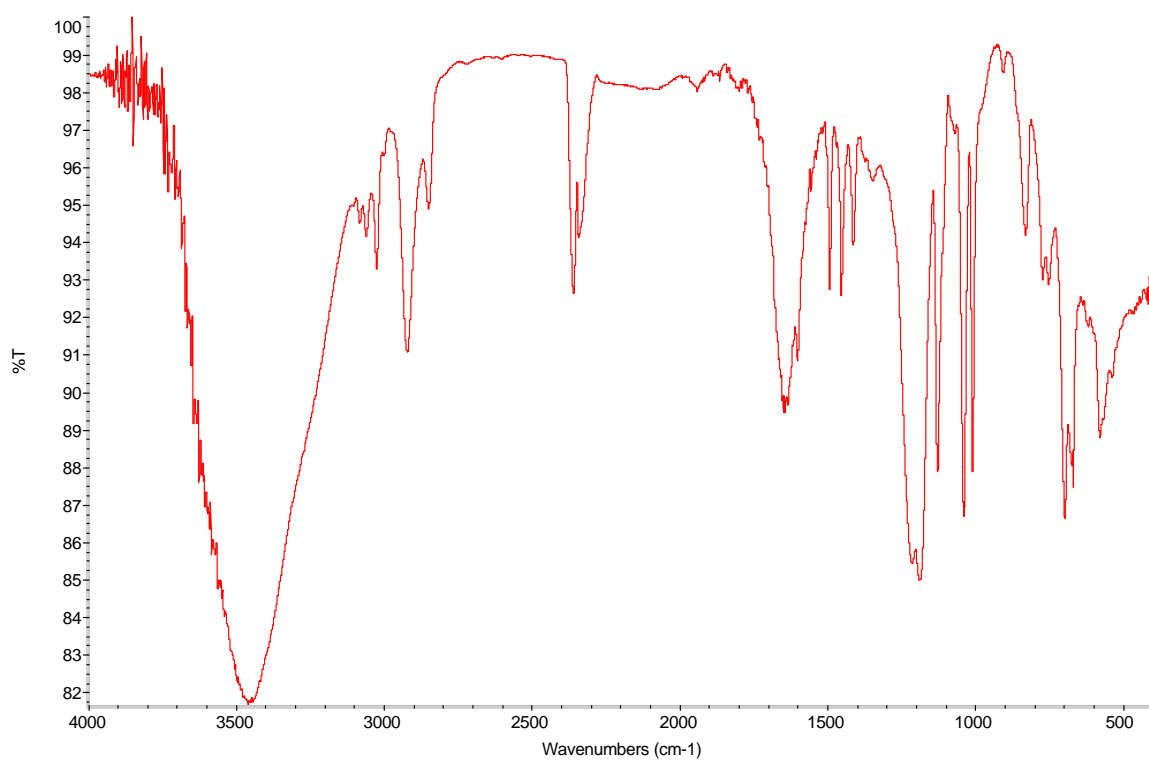


Fig. 12. Spettro IR di una membrana di s-PS sulfonata

### 4.3 La tecnica sol-gel

Nell'ambito delle membrane polimeriche per fuel cell la ricerca sta ponendo l'attenzione sulla tecnica sol-gel che attraverso un'ampia gamma di possibili monomeri di partenza consente di modulare opportunamente la conducibilità, l'assorbimento di acqua, la flessibilità e la durabilità della stessa membrana.

Un sol consiste di una dispersione di particelle solide o polimeriche in un liquido che possono unirsi irreversibilmente in clusters sempre più grandi. Un gel consiste in un reticolo solido continuo che deriva da un sol per effetto della reticolazione dei clusters. L'energia libera del gel è molto simile a quella del sol poiché relativamente pochi legami devono formarsi per produrre un aggregato molto esteso, pertanto non c'è nessun effetto termico che si accompagna alla gelazione.

La procedura sol-gel consiste di due stadi successivi:

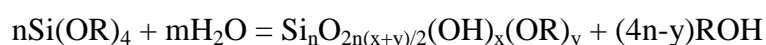
- 1) idrolisi
- 2) condensazione.

Sfruttando tale tecnica è possibile ottenere membrane organiche/inorganiche nanocomposite consistenti di  $\text{SiO}_2$ /polimero ibridi in cui la conducibilità protonica, che è intrinsecamente associata alla capacità di trattenere acqua, può essere garantita e migliorata attraverso tre possibili meccanismi:

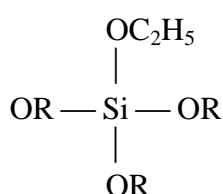
- 1) drogaggio con acidi organici o inorganici
- 2) solfonazione di gruppi aromatici presenti nei domini organici
- 3) modificazioni di membrane al Nafion mediante aggiunta di silice nei canali idrofili presenti.



Il tipico precursore della reazione è rappresentato da derivati organici del silicio. Molecole aventi la formula  $Si(OR)_{4-x}R'_x$  dove  $R'$  è un sostituito alchilico o aromatico possono facilmente idrolizzarsi e successivamente condensare per generare un network inorganico. Contemporaneamente se  $R'$  ha una funzionalità reattiva può essere facilmente sfruttata per realizzare materiali capaci di soddisfare peculiari specifiche di progettazione e conferire nuove proprietà al network inorganico (flessibilità, idrofilia, capacità di conduzione ionica) attraverso specifiche reazioni chimiche. Generalmente i derivati del silicio maggiormente utilizzati nella sintesi sol-gel sono il TEOS (tetraetossisilano) o il TMOS (tetrametilossisilano). Un'equazione che consente di descrivere correttamente le reazioni di idrolisi e di policondensazione di un alcossido di silicio e che tenga conto della variabilità della composizione chimica e della natura polimerica del gel può essere descritta correttamente come:



dove  $n$  rappresenta il numero di ioni silicio che reagendo danno luogo al reticolo dell'ossido nel gel polimerico, mentre  $x$  e  $y$  rappresentano rispettivamente il numero dei gruppi terminali idrossilici ed alcossilici che interrompono la catena polimerica.



Il TEOS, ad esempio, viene idrolizzato in una soluzione di acqua - alcol etilico ed in presenza di un catalizzatore acido, secondo un classico meccanismo di reazione

nucleofila, in cui si forma come derivato l'alcol etilico. (Meccanismi analoghi sono adoperabili per il TMOS).

Tale reazione di idrolisi porta dunque alla formazione di idrossisilani che possono dar luogo ad una reazione di polimerizzazione per semplice policondensazione dei gruppi idrossilici con eliminazione di acqua. La versatilità di tale tecnica si fonda sul fatto che è possibile partire da precursori oligomerici più complessi del TEOS eventualmente sintetizzati ad hoc.

La fig. 13 mostra la soluzione proposta da Honma, Nomura e Nakajima [12] specificamente per fuel cell in cui la conducibilità protonica viene garantita previo successivo drogaggio con acidi. Tuttavia in maniera del tutto analoga è possibile utilizzare precursori con gruppi funzionali che successivamente possono essere sulfonati quali ad esempio il trimetossi-toluene, trietossi vinilsilane ed altri che possono essere opportunamente selezionati.

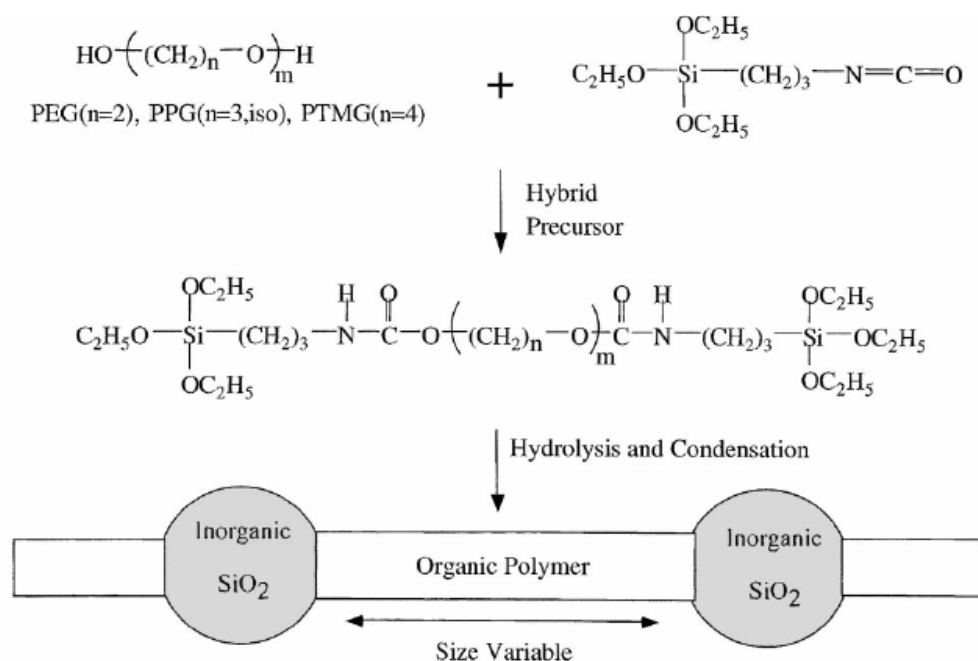


Fig.13. Schema di reazione Sol-Gel con formazione di nanocompositi. silice(SiO<sub>2</sub>)/polimero.

Nel caso in esame il primo stadio consiste nella reazione tra il gruppo isocianato presente nel precursore organo-inorganico (un derivato del TEOS) ed il gruppo *OH* del precursore organico per ottenere il legame caratteristico dell'uretano.

Successivamente si effettua un'idrolisi dei gruppi alcossidi, come già visto, e dopo la condensazione si ottiene un derivato organico della silice, in cui la parte organica è variabile in chimica e dimensioni in funzione del precursore organico utilizzato (Fig. 13).

In particolare è possibile modulare la flessibilità del network polimerico variando il parametro *m* della parte organica del precursore ibrido che regola la distanza media tra i gruppi di  $\text{SiO}_2$ , a cui è direttamente correlata la  $T_g$ . La variazione di tale parametro consente inoltre di cambiare il quantitativo relativo di silice e componente organica, modulando in tal modo l'idrofilia e la resistenza termica del sistema, che sono direttamente connessi alla percentuale di silice presente.

A rimarcare l'ampia flessibilità della tecnica sol-gel è possibile osservare che la scelta del parametro  $n = 2$  porta al composito *PEO-silice*,  $n = 3$  al *PPO-silice* e  $n = 4$  al *PTMO-silice*.

La reazione di condensazione porta alla formazione di un network tridimensionale interpenetrato di polimero amorfo e domini di silice la cui distanza è dell'ordine dei nanometri ed in cui la conducibilità protonica è realizzata introducendo un acido (inorganico o organico) che cede protoni ai gruppi *OH* degli atomi di *Si* idrati che non hanno reagito durante la condensazione.

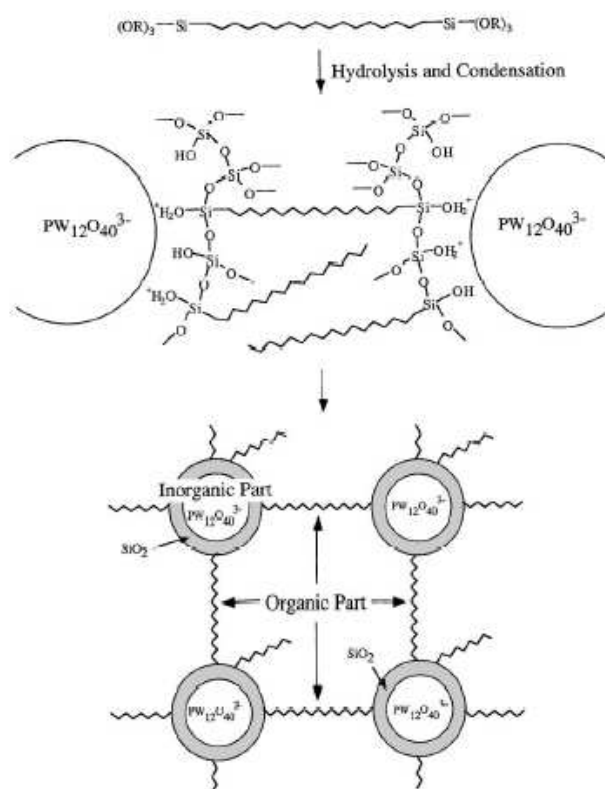


Fig.14. Interazione dell'acido con la componente inorganica dell'ibrido

La Fig. 14 mostra il caso dell'introduzione di un acido inorganico noto come PWA (acido fosfotungstenico  $H_3PW_{12}O_{40}$ ). Quest'ultimo è introdotto assieme al precursore ibrido ed in tal modo agisce anche come catalizzatore acido della reazione di idrolisi e condensazione del precursore stesso. Assieme all'acido viene aggiunto anche del PC (propilene carbonato) che consente di disperdere i protoni del PWA al fine di migliorare l'idrolisi e la condensazione degli alcossi-silani. Contemporaneamente la presenza del PC consente una migliore mobilità dei protoni all'interno della membrana sostituendo in parte l'effetto dell'acqua soprattutto in condizioni di minor contenuto di umidità. L'anione del PWA viene incorporato nella matrice a seguito delle forti interazioni elettrostatiche con i gruppi cationici  $OH_2^+$  indotti nella silice, come si vede nella seconda parte della Fig. 14.

La stabilità termica di tali tipologie di membrane dipende dalla ottimizzazione della composizione ed in particolare dal contenuto di acido PWA ed agente disperdente PC nonché dalla tipologia e dal peso molecolare del poliestere utilizzato. In particolare, è stato osservato che a concentrazioni di acido superiori al 50% le membrane manifestano una scarsa resistenza termica quando il poliestere è caratterizzato da un basso  $n$  ( $n = 2, n = 3$ ) in quanto molto probabilmente la forte acidità del sistema contribuisce, con la temperatura, alla decomposizione dei legami polieteri presenti nei domini organici. Viceversa le membrane con  $n = 4$  manifestano una maggiore stabilità termica indipendentemente dal contenuto di acido e soprattutto quando il loro peso molecolare è basso.

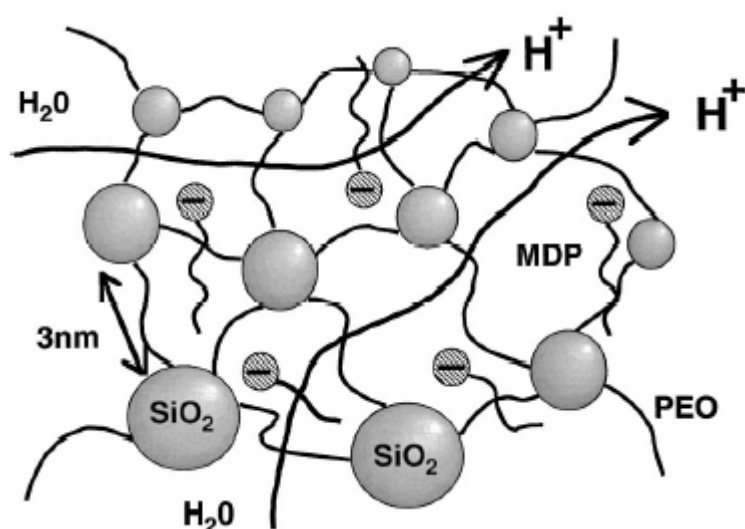


Fig. 15 . Protonic carriers introdotti nell'ibrido per migliorarne la conducibilità protonica

La Fig. 15 si riferisce al caso dell'utilizzo di un acido organico: *MDP* (monododecilsolfato) che sembra interagire in modo più significativo con la catena organica del network garantendo una migliore stabilità.

Il parametro essenziale che regola la conducibilità protonica è ovviamente il grado di umidità della membrana. La Fig. 16 mostra come, nei tipici range di temperatura per small fuel cell, utilizzando quantitativi opportuni di dopante, sia possibile raggiungere una conducibilità dell'ordine di 0.01 S/cm, non molto al di sotto di quella del Nafion. È opportuno sottolineare che le membrane drogate con *MDP* manifestano una conducibilità protonica inferiore rispetto a quelle drogate con *PWA* nonostante la migliore stabilità termica.

In genere, un problema legato al drogaggio di membrane con acidi è il fatto che vi è comunque un limite associato al massimo grado di acido da utilizzare in quanto il sistema, oltre un certo valore limite, tende a segregare lo stesso all'esterno. Nel caso, invece, del *PWA* è stato evidenziato che, nonostante il forte dosaggio con tale acido, il sistema non ha mai segregato *PWA* all'esterno, suggerendo che tutto il *PWA* è chimicamente incorporato nel network organico/inorganico.

E' possibile inoltre aumentare la conducibilità variando i monomeri di partenza in modo da accrescere la capacità di trattenimento di acqua e garantendo una flessibilità al sistema composito che consenta il riarrangiamento del sistema in cluster idrofilici interconnessi di modo da creare i cammini percolativi per lo ione idrogeno.

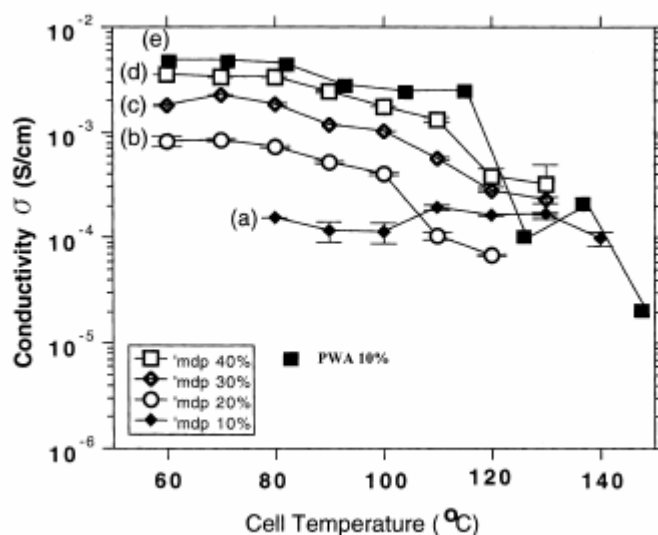
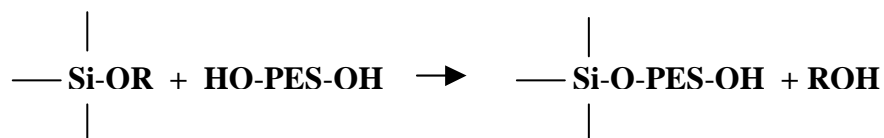


Fig. 16. Conducibilità protonica per differenti dopaggi di acidi organici ed inorganici

Diversi tipi di matrici organiche sono state utilizzate per incorporare il network inorganico di  $SiO_2$  nonché gli acidi necessari per migliorare la conducibilità protonica. Particolarmente innovativo, tuttavia, potrebbe risultare l'utilizzo di un ibrido organico/inorganico a base di poliimmide caricato con *PWA* ed eventualmente *PC*. In seguito viene presentato una breve nota sui materiali e sulla tecnica utilizzabile per produrre tali ibridi.

In alternativa al drogaggio dell'ibrido organico/inorganico con acidi specifici, può essere utilizzata la tecnica sol-gel con successiva sulfonazione dei gruppi aromatici presenti nei domini organici come individuato in precedenza al punto 2). In particolare sembra interessante la tipologia di membrane proposta da Mauritz [13] il quale partendo da precursori del tipo *TEOS* o *TMOS* li ha fatti direttamente condensare con precursori dialcoolici del tipo Polietersulfone:



Per effetto di progressive reazioni di condensazione tra i  $\text{-OR}$  e  $\text{-OH}$  si ottiene un network tridimensionale, che viene successivamente idratato per eliminare i prodotti  $\text{ROH}$  e portare la membrana nelle condizioni operative. In tale sistema il *PES* è cross-linkato da nanocluster di  $\text{SiO}_2$  idrata fortemente idrofila. Per conferire infine al sistema la dovuta conducibilità protonica è necessario operare prima o dopo la reazione di condensazione la classica sulfonazione dei gruppi aromatici del *PES* la cui rappresentazione è data in Fig. 17:

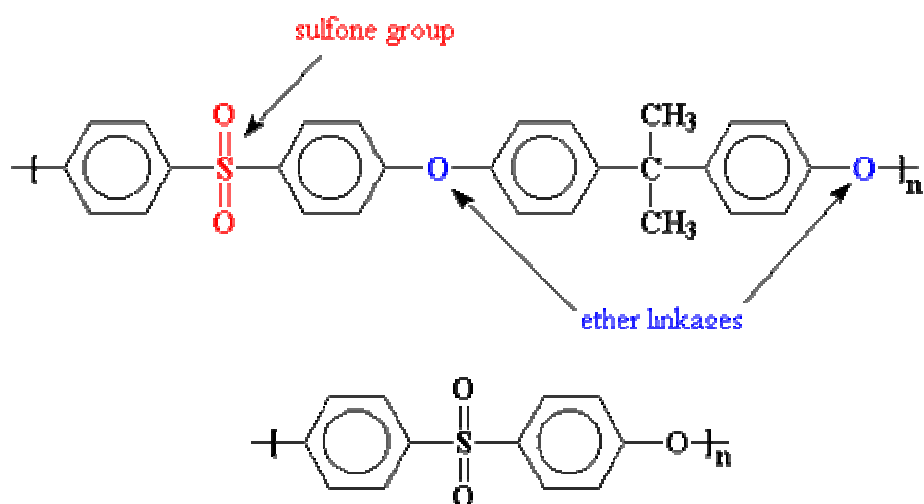


Fig. 17. Gruppi caratteristici ed unità ripetitiva del PES



La tecnica del sol-gel consente di ottimizzare le membrane al Nafion migliorandone la capacità di assorbimento di acqua grazie all'utilizzo del Si il quale garantisce anche una migliore resistenza termica. In particolare Mauritz ha realizzato, mediante sol-gel a partire da alcossisilani diluiti in alcoli, reazioni di formazione di silice all'interno dei canali sulfonati del Nafion (i gruppi acidi nei canali catalizzano la reazione) [14]. Tale soluzione consente di avere una maggiore superficie specifica della Si per sfruttarne la capacità di assorbimento di acqua, rispetto alla formazione di semplici strutture organo-inorganiche polimeriche individuate, in precedenza, ai punti 1) e 2). Tuttavia tale sistema presenta il limite di operare su di una membrana già formata con tutti i problemi associati alla diffusione dei reagenti nei canali del Nafion la cui dimensione trasversale è nanometrica.

#### **4.4 Sviluppo di membrane polimeriche interpenetrate Nafion-silice**

La preparazione di tali membrane utilizzate nel lavoro di tesi che ho svolto è stata condotta in collaborazione con il gruppo di ricerca del prof Lino Mascia dell'Università di Loughborough.

Poichè le membrane convenzionali di Nafion presentano alcune limitazioni, come una perdita di efficienza alle alte temperature, dovuta al rilascio di acqua e un'elevata permeabilità al metanolo, recentemente sono state prodotte membrane di nanocompositi incorporando particelle idrofilliche di silice nel Nafion per modificare le proprietà di trasporto delle membrane. L'obiettivo è quello di produrre membrane di Nafion nanocomposite che mostrino migliori

proprietà ad elevate temperature, aumentando la conduttività ionica, l'assorbimento d'acqua e minimizzando il crossover di metanolo. [15,16,17]

#### 4.4.1 Sviluppo di membrane Nafion-silice da recast

Tali membrane sono state preparate secondo la procedura sol-gel mostrata in Fig. 18 variando i seguenti parametri:

1. le condizioni della soluzione di silice organica modificata precedenti l'idrolisi (ad esempio il tempo  $t_{prh}$ )
2. la quantità di silice organica modificata nelle membrane
3. la natura chimica della silice organica modificata.

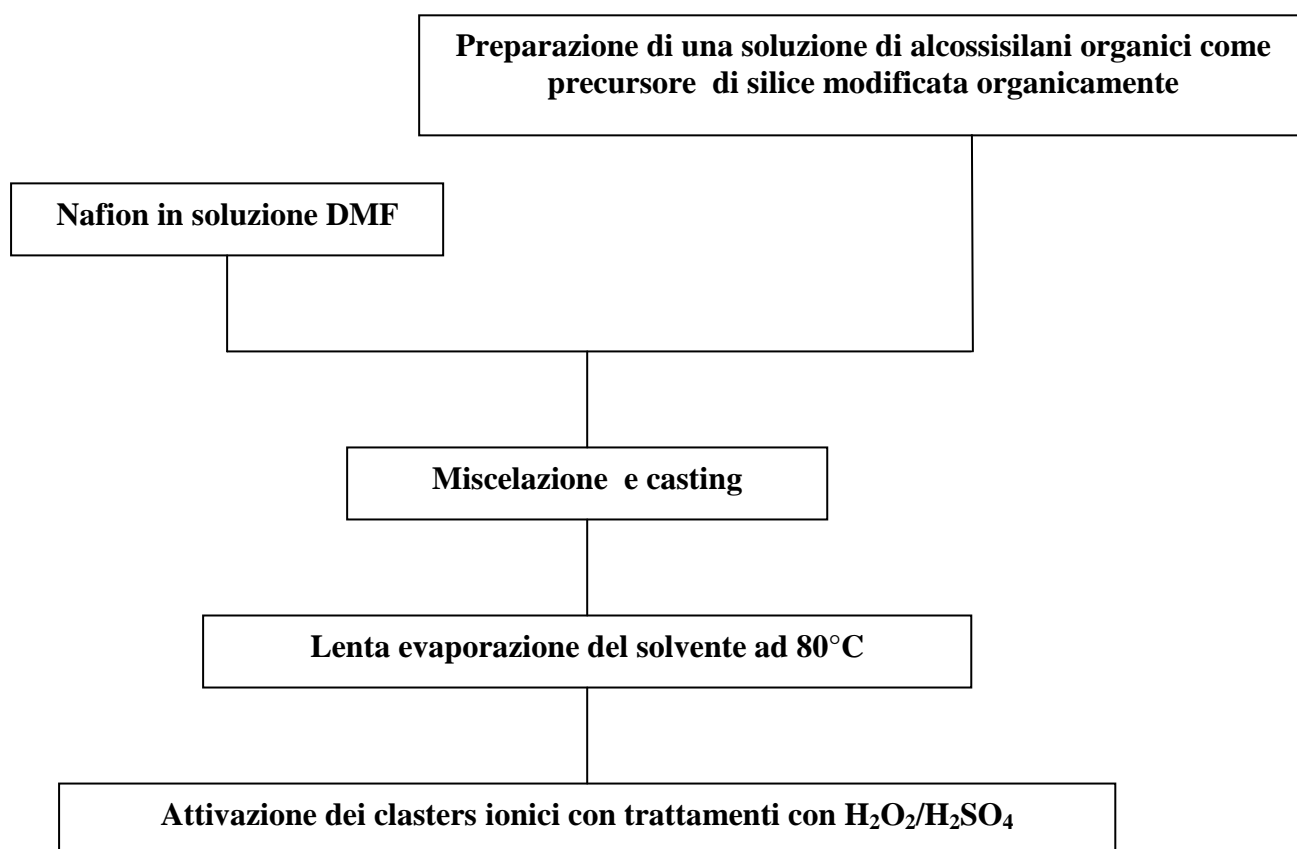


Fig. 18. Schema di preparazione delle membrane Nafion-silice

Gli alcossisilani utilizzati sono il *TEOS* trietossisilano  $(CH_3CH_2O)_4Si$  e il mercapto propil tri etossi silano mercapto trietossi silano  $(CH_3CH_2O)_3Si(CH_2)_3SH$ . Questi vengono preidrolizzati per tempi variabili in acqua e dimetilformamide in modo da eliminare i gruppi  $(CH_3CH_2O)$  sostituendoli con gruppi  $OH$ . Aggiunti alla soluzioni di Nafion avviene la condensazione con reazioni del tipo  $SiOH + HOSi = SiOSi + H_2O$ . Infine una volta formato l'ibrido si ossidano i gruppi  $SH$  a  $SO_3H$  e si rigenerano i gruppi acidi del Nafion utilizzando il trattamento con  $H_2O_2 / H_2SO_4$ . L'idrofilia della silice varia ovviamente il rapporto *mercapto/TEOS*. Si è osservato che nello stadio di ossidazione parte della silice viene persa in quanto la presenza del Nafion polare interferisce durante la gelificazione, per cui la silice che si forma non ha un grosso peso molecolare e il sistema è meno compatto. Si è anche osservato che aumentando il tempo di preidrolisi, la silice sembra più resistente all'ossidazione e la struttura appare più compatta contenendo un maggior quantitativo percentuale della silice teorica. In figura 19 sono riportate le TGA di membrane con il 9% teorico di silice caratterizzate da differenti tempi di preidrolisi. Il composito mostra una degradazione termica intorno ai 500°C rispetto ai 400 °C del Nafion e i differenti quantitativi di silice residua confermano quanto detto.

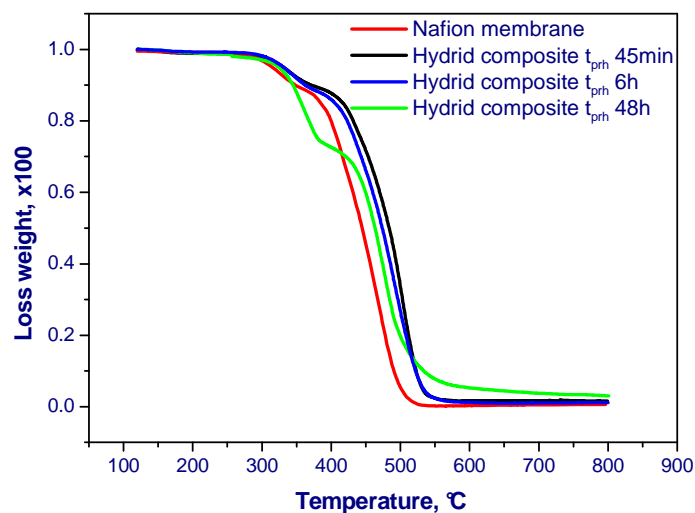


Fig. 19

Nella Fig. 20 viene riportata un'analisi DMTA che raffronta una membrana al Nafion da recast con un ibrido al 9% in silice. La modifica significativa delle proprietà dinamico meccaniche indotta dalla presenza della silice organica è in tal caso indicativa dell'avvenuta formazione di un sistema interconnesso Nafion-silice organica. In particolare è significativa la riduzione del parametro  $\tan \delta$ , associato alla transizione ordine-disordine dei cluster ionici (120-150°C)

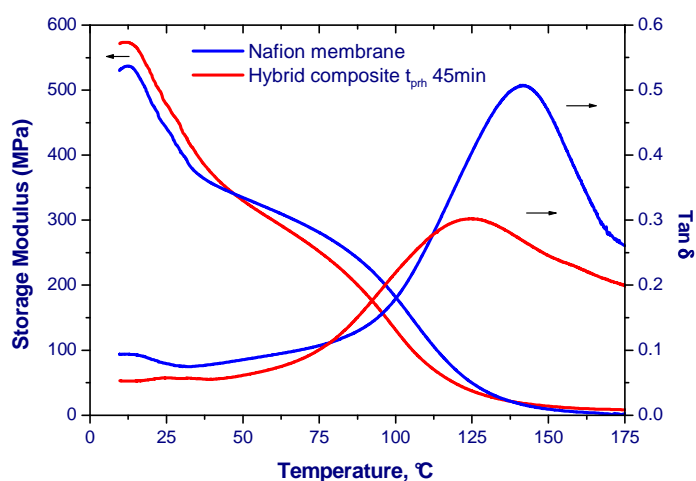
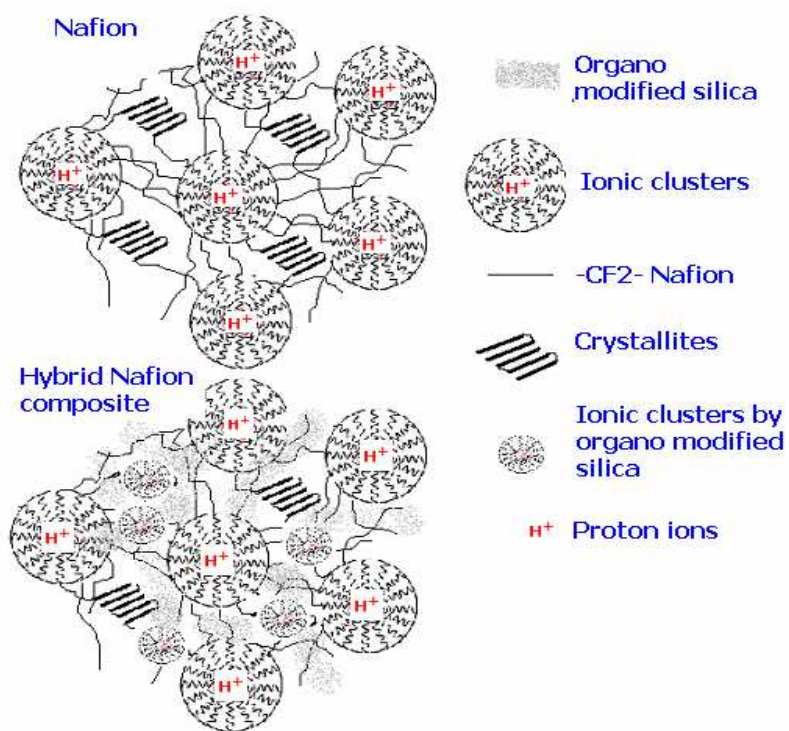


Fig. 20

La presenza di silice organica modificata varia sia i domini cristallini presenti nel Nafion, sia il numero, la dimensione e la forma dei cluster ionici, come mostra la figura sottostante:



Le due immagini SEM di seguito riportate confermano come al ridursi del tempo di preidrolisi per un dato ibrido, le membrane presentano nanoporosità più aperte ed interconnesse.

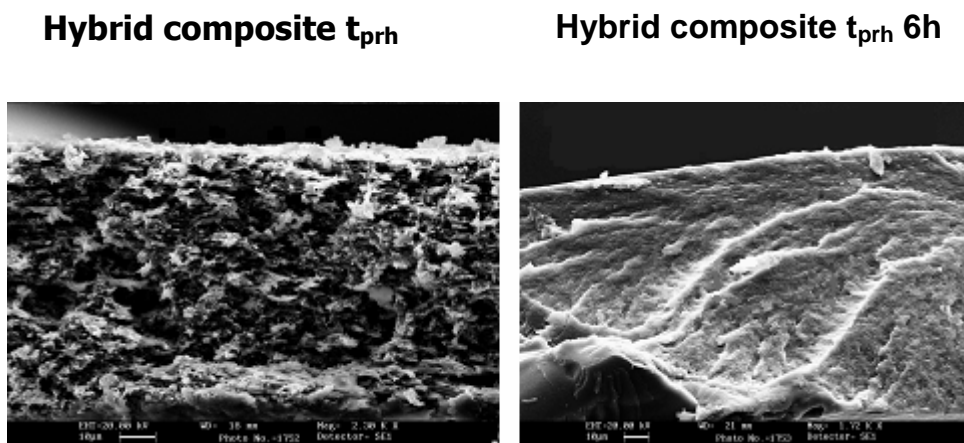


Fig. 21

#### 4.4.2 Sviluppo di membrane Nafion-silice direttamente da membrana

Tali compositi Nafion-organo silice, sono stati preparati ancora utilizzando la tecnica sol-gel. I precursori della organo-silice sono stati mercato propil trimetossi silano di seguito denominato Mercato-silano e tetraetossisilano di seguito denominato TEOS. Sono state preparate diverse tipologie di compositi modificando la soluzione precursore della silice in relazione al rapporto Mercato-silano/TEOS; allo stesso tempo fissato il rapporto tra gli alcossi silani sono stati preparati diverse tipologie di materiali variando la tipologia di solvente utilizzato per rigonfiare (“swellare”) il polimero. In particolare si è provveduto ad utilizzare le seguenti due soluzioni di solventi:

H<sub>2</sub>O/EtOH ed H<sub>2</sub>O/EtOH/Glicerolo. I materiali ottenuti partendo dallo stesso solvente a loro volta si differenziano per tempi di permanenza nella soluzione dei precursori. Per individuare i diversi campioni preparati si può ricorrere alla seguente nomenclatura: EtOH o Gly t M/T x/y in cui EtOH o Gly individuano i campioni preparati rispettivamente in EtOH/ H<sub>2</sub>O o H<sub>2</sub>O/EtOH/Glicerolo, t indica il tempo di contatto con la soluzione precursore (tipici valori sono stati 5min o 20min), M indica il mercato silano, T indica il TEOS ed x/y rispettivamente il rapporto in peso Mercato-silano/TEOS

Per ottenere membrane omogenee di Nafion 115, inizialmente campioni rettangolari 1×2cm<sup>2</sup> sono stati sottoposti ad un trattamento standard di inizializzazione:

- 1) Trattamento in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3% a 75°-80°C per 1 ora per ossidare impurità organiche portando in soluzione oligomeri presenti nel polimero
- 2) Lavaggio in acqua distillata per 1 ora a 75°-80°C
- 3) Trattamento in soluzione H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M a 75°-80°C per un ora per rimuovere impurità (ioni metallici) ripristinando gli H<sup>+</sup> nei gruppi solforati del nafion
- 4) Ripetuti lavaggi a 75°-80°C per rimuovere il possibile acido in eccesso.

I campioni sono stati successivamente tenuti in stufa a 80°C sotto vuoto per circa 1 giorno disidratandoli completamente. Il rigonfiamento di tali membrane è stata condotta in soluzioni aventi i seguenti rapporti ponderali: H<sub>2</sub>O /EtOH in rapporto 35/75 e H<sub>2</sub>O /EtOH/Glicerolo in rapporto 35/28/37.

I campioni sono stati tenuti nelle suddette soluzioni di solventi per 3 giorni a 40°C.

Dalle misure di peso delle membrane secche, completamente sature di acqua e completamente sature della miscela di solventi si evince il forte potere swellante dei solventi organici che fanno aumentare il peso della membrana fino al 150% rispetto al 20% della sola H<sub>2</sub>O.

Successivamente i campioni sono stati immersi nelle soluzioni precursori della silice aventi i solventi che rispettano le proporzioni del passaggio precedente.

In questa fase si è provveduto a modificare i tempi di permanenza dei campioni nelle soluzioni fra 5 minuti e 20 minuti per i materiali aventi stesso solvente e rapporto di precursori.

I campioni sono stati successivamente lavati in etanolo per asportare la silice dalla superficie, tenuti per 10 minuti ad asciugare a T ambiente cercando di favorire l'assestamento delle silice nella matrice polimerica, lasciati in stufa 80°C per un giorno con un peso sovrastante per evitare la deformazione del campione dovuta a tensioni interne.

I campioni sono stati tenuti successivamente a 100°C per 3 ore favorendo la condensazione della organo-silice presente all'interno.

In fine i campioni sono stati sottoposti ancora al trattamento standard di ossidazione e acidificazione, per ossidare appunto i gruppi SH introdotti attraverso il Mercato-silano ad SO<sub>3</sub>H responsabili del potere conduttivo della membrana.

La procedura di preparazione dei compositi si è articolata in diversi steps schematizzati in Figura



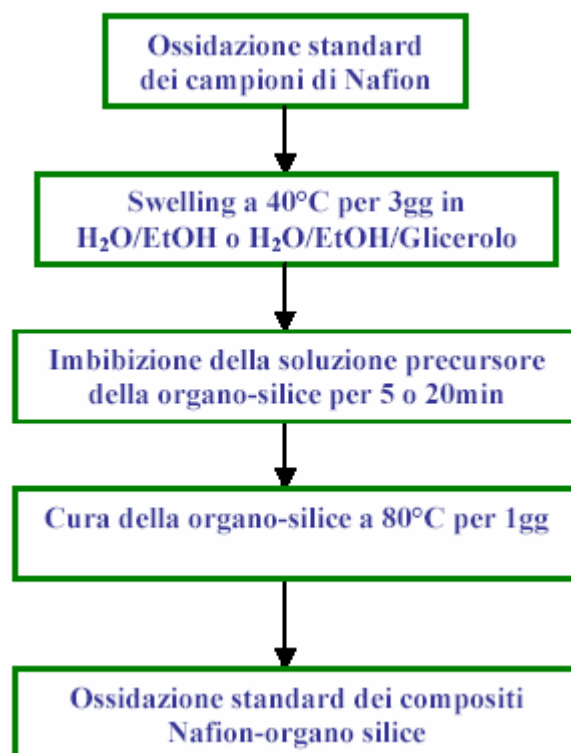


Fig. 22

Riportiamo ora alcuni interessanti risultati relativi ai termogrammi di alcune membrane preparate. Tali risultati sono condensati nella tabella successiva che riporta i residui determinati a 650°C per alcuni dei materiali prodotti e caratterizzati nella presente attività di tesi .

Tipologia materiale	di	Residuo, % in peso
EtOH 5min M/T 35/65		10.6
EtOH 20min M/T 35/65		11.1
EtOH 5min M/T 65/35		6.3
EtOH 20min M/T 65/35		9.1
Gly 5min M/T 35/65		8.1

<b>Tipologia materiale</b>	<b>di</b>	<b>Residuo, % in peso</b>
<b>Gly 20min M/T 35/65</b>		10.8
<b>Gly 5min M/T 65/35</b>		7.1
<b>Gly 20min M/T 65/35</b>		9.2

Dall'analisi dei risultati risulta evidente che a parità di solvente i materiali prodotti partendo dalla soluzione precursore M/T 35/65 presentano i residui a 650°C più elevati confermando una maggiore presenza di organo-silice all'interno dell'ibrido. Questo può essere eventualmente messo in relazione al maggiore impedimento sterico della miscela M/T 65/35 per effetto della presenza della maggiore concentrazione di alchilalcoxi silani. Allo stesso tempo non può essere trascurato che la miscela precursore con più bassa concentrazione di mercapto-silano risulta, dopo lo step di idrolisi, più polare e quindi più compatibile con la struttura interna dei clusters del Nafion swellati. I risultati non evidenziano sensibili effetti attribuibili ai solventi utilizzati durante il rigonfiamento del Nafion: EtOH/Acqua e Glicerolo/Acqua. In generale può essere riscontrato, a parità di soluzione precursore, un lieve incremento percentuale di silice residua quando le membrane di Nafion tal quale sono state swellate nella soluzione Glicerolo/Acqua.

A conferma della maggiore difficoltà ad entrare nel Nafion da parte degli ibridi con rapporto di Mercato maggiore sono stati eseguite delle analisi EDS.

Nella Figura sottostante viene riportato il rapporto Si/F in funzione dello spessore normalizzato rispettivamente per il materiale Gly 5min M/T 65/35 e Gly 5min M/T 35/65. Tale rapporto è ricavato dai risultati delle analisi EDS condotte lungo lo spessore dei materiali facendo riferimento a superficie di acquisizione di tipo rettangolare e di tipo puntuale.

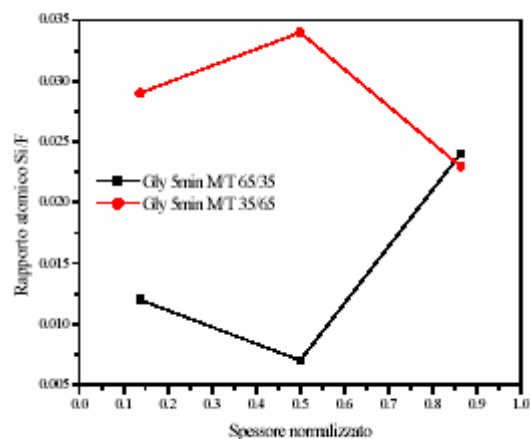


Fig. 23

Dal grafico risulta evidente che il Si è presente all'interno dei due materiali dal momento che la soluzione precursore ha raggiunto la parte mediana dei materiali durante la fase di imbibizione. Tuttavia mentre nel caso dell'ibrido ottenuto a partire dalla miscela precursore M/T 35/65 si può osservare, anche tenendo in conto di eventuali eterogeneità dei materiali lungo lo spessore e sulla superficie, che il rapporto Si/Fa si riduce solo verso le superfici esterne della membrana (molto probabilmente per effetto del lavaggio successivo alla fase di imbibizione) nel caso dell'ibrido ottenuto partendo dalla miscela M/T 65/35 il rapporto Si/F risulta minimo nella zona mediana dei materiali. In considerazione dei risultati ottenuti dall'analisi TGA tale evidenza sembrerebbe confermare la difficoltà sterica della soluzione M/T 65/35 a diffondere nel Nafion rigonfiato dal solvente glicerolo/acqua.

## 4.5 La realizzazione di blends polimeriche di SPEKK

In alternativa all'utilizzo del molto più costoso Nafion si è pensato di utilizzare i poliaryleterchetoni sulfonati, che esibiscono una buona resistenza chimica all'ossidazione, questa proprietà aumenta all'aumentare del rapporto tra i gruppi chetonici e quelli etere pertanto si è pensato di utilizzare il polieterchetoncheton sulfonato. Inoltre tale poliarileterchetone come si vedrà successivamente presenta due anelli attivi alla sulfonazione per gruppo ripetente il che consente di realizzare un grado di sulfonazione (ad esempio espresso in milliequivalenti per grammo di polimero IEC) maggiore di quello del Nafion stesso. Tuttavia si è visto come il Nafion presenti in corrispondenza dei gruppi sulfonici una maggiore tendenza alla deprotonazione (acido quindi più forte) ne consegue che per realizzare conducibilità confrontabili con i poliaromatici (ma vedi anche per il polistirene sulfonato) si deve ottenere un IEC maggiore. Il problema è che tali sistemi presentano in corrispondenza di elevate sulfonazioni, problemi di stabilità dimensionale dovuti all'elevato swelling in presenza di acqua che finisce per comprometterne l'uso per tempi lunghi in cella, come si è visto presso i laboratori dell'IMS. In quest'ottica si è cercato di individuare il grado di sulfonazione ottimale per massimizzare il rapporto conducibilità protonica-crossover del metanolo, ciò porterebbe ad un limite superiore nel grado di sulfonazione, che rappresenta un massimo vincolato a sua volta dall'esigenza di ridurre lo swelling. Va da sé che per PEM ad idrogeno l'unico limite nell'IEC è proprio dato dallo swelling in acqua. Se consideriamo il fatto che le membrane per DMFC, sono presenti in cella già swellate e che inoltre il grado di sulfonazione per esse è minore per esigenze

di crossover si capisce come il problema dello swelling sia molto più significativo nelle celle ad idrogeno. Per ovviare a ciò si è pensato di usare blend polimeriche del tipo SPEEK-PEI [20] (polietereterchetone sulfonato-polieterimmide). In alternativa al PEI si è pensato di utilizzare il PES (polietersulfone). L'idea è quella di usare due componenti, uno sulfonato che deve garantire l'idratazione e la conducibilità, e l'altro che deve assicurare la stabilità meccanica. Il tutto nel Nafion è svolto rispettivamente dai pendanti e dalla catena principale idrofobica. Si noti inoltre come la realizzazione di blend Nafion-Silice del tipo descritto nel paragrafo 4.3 rientri perfettamente in quest'ottica. In tal caso l'azione meccanica svolta dalla silice sarebbe positiva anche per un altro motivo. Quando si procede all'assemblaggio questo viene fatto a caldo, nel caso di celle ad idrogeno questo determina un'irreversibile perdita di acqua nella membrana (si veda il problema della discontinuità tra l'assorbimento di vapore e di liquido nel capitolo 3). Questa perdita di acqua determina una restrizione dei canali che collegano i cluster (si veda il modello in Appendice IV). La presenza della silice impedisce la chiusura dei canali bloccando il sistema ad un volume libero maggiore. Per tale motivo tali blend esibiscono una conducibilità migliore del Nafion nella MEA, anche se la tortuosità indotta dalla silice, determina una ridotta conducibilità protonica della membrana tal quale.

L'uso di una blend consente in generale di avere un maggiore grado di libertà, ed ovviamente un ruolo importante è svolto dalla morfologia del sistema. Se ad esempio si opera nella regione metastabile (regione che come è noto è stabile a smiscelazioni con fluttuazioni piccole di concentrazione [21]) è possibile realizzare con cinetiche rapide strutture omogenee, stabili se la  $T$  operativa è inferiore alla  $T_g$  del sistema. Con tempi più lunghi è possibile far sviluppare morfologie in cui la fase più ricca del componente meno presente è costituita da gocce disperse in una matrice continua. In tal caso è

fondamentale che la fase matrice sia quella percolativa, mentre la fase dispersa deve garantire una ridotta possibilità di plasticizzazione. In tal senso le dimensioni delle gocce, ovvero lo sviluppo superficiale del sistema possono risultare importanti. Non è detto tuttavia che da un punto di vista meccanico questa sia la soluzione migliore, in assenza di interazioni specifiche tra le 2 fasi può essere preferibile realizzare blend omogenee in cui la maggiore stabilità dimensionale è offerta dagli entanglements. Particolarmente suggestiva appare invece la possibilità di realizzare strutture co-continue. Ciò può essere fatto operando un freezing nella regione di smiscelazione spinodale che risulta non stabile alle fluttuazioni locali di concentrazione. In tal mondo si ottiene la separazione immediata delle due fasi che se la concentrazione volumetrica dei due componenti (e quindi delle fasi che ad essi sono legati dalle curve di equilibrio spinodali) rientra in opportuni range risulteranno co-continue. Tale range è funzione delle viscosità in gioco ed è comunque prossima al 50% se le viscosità sono simili. (Come nel caso di blend polimeriche in esame). E' intuibile come per ottimizzare l'efficienza del componente percolativo e nel contempo ottimizzare l'uso del componente strutturale la possibilità di indurre tali strutture co-continue sembra essere una strada molto promettente. In particolare sarebbe auspicabile ottenere strutture percolative in cui per le interazioni specifiche con l'altra fase i gruppi sulfonici si vadano a disporre lungo i canali di separazione. Proprio in tal senso si era pensato da parte del Gruppo del Professor Weiss ad un sistema [18,22] SPEKK-PEI tuttavia l'evidenza sperimentale ha mostrato come ci sia assenza di sperate interazioni di tipo ponte ad idrogeno tra i gruppi sulfonici e il PEI. Infatti si è visto che gli spettri IR per i gruppi sulfonici non risentono della presenza del PEI pure in corrispondenza di tali morfologie. La non applicabilità è stata confermata inoltre anche da prove di conducibilità, in quanto per ottenere strutture percolative occorrono alti livelli di sulfonazione.

In alternativa si è pensato di realizzare blend ottenute a partire dallo stesso polimero, ma con diverso grado di sulfonazione in quest'ottica si è riusciti ad ottenere un'interessante morfologia percolativa utilizzando una blend di PEKKS [19] con IEC rispettivamente di 2.08 e 1.15, che è stata una delle blend oggetto di studio, nell'ambito della parte della mia attività di tesi svolta nel dipartimento di ingegneria dei materiali dell'Università del Connecticut, presso il gruppo di ricerca sui polimeri diretto dal Prof Robert Weiss. In figura 24 è riportata una micrografia AFM relativa alla morfologia ottenuta usando tale blend con rapporto PEKKS IEC 2.08/PEKKS IEC 1.15 di 40/60 e con T casting 60°C in DMAc.

In alternativa a questa blend si è studiato una blend costituita da polistirene sulfonato crosslinkato ad alto IEC (5), ottenuto a partire da pellets e SPEKK a basso IEC che deve garantire la resistenza allo swelling del sistema. Questo perché l' SPEKK ha costi di produzione elevati funzione crescente con l'IEC.

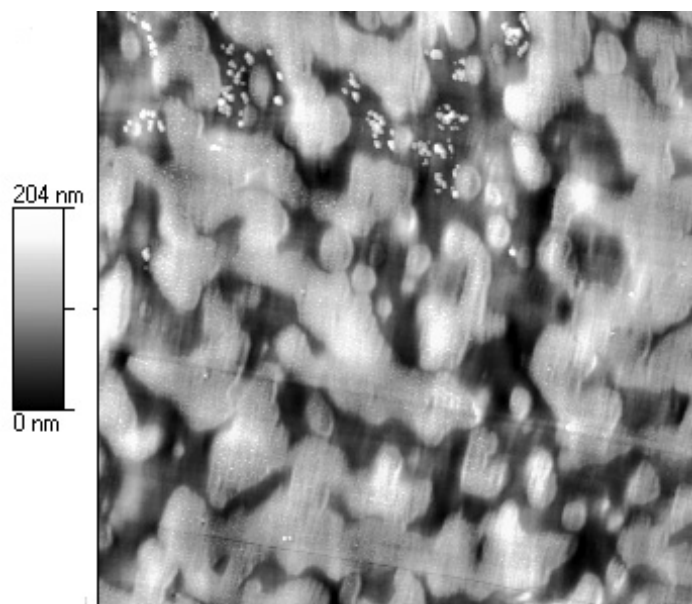


Fig. 24

In figura 25 è riportata la formula chimica del PEKK.

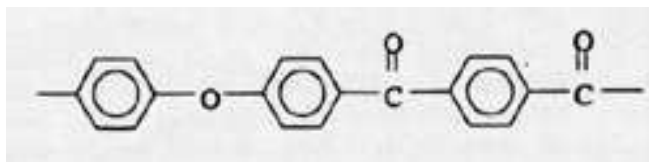


Fig. 25

Si noti come il PEKK (fig 26) è una blend di due copolimeri il cui rapporto è un parametro importante perchè agisce sul grado di cristallinità che è importante al fine di regolare la miscibilità termodinamica, che risulta migliore quando il tipo di impacchettamento è simile.

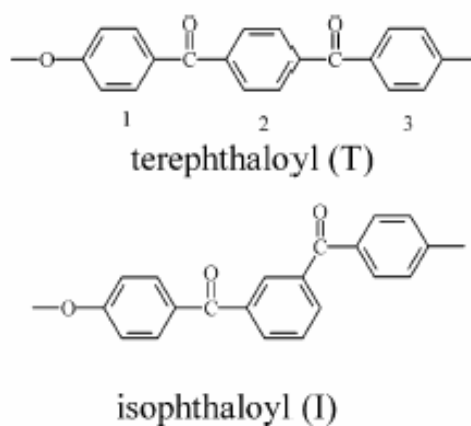


Fig. 26

Si è visto in tal senso che aumentando la sulfonazione si favorisce la destrutturazione dei cristalli di PEKKS e questo ad esempio in blend PEKKS e PEI determina una maggiore differenza nel grado di impacchettamento dei due polimeri che si riflette in una ridotta miscibilità. Inoltre un diverso grado di cristallinità incide sulla Tg e quindi anche sulla cinetica di smiscelazione.



La sulfonazione del PEKK può avvenire solo sugli anelli aromatici, che sono simultaneamente legati ad un gruppo etere ed uno chetone e comunque mai più di un gruppo sulfonico può legarsi ad un anello aromatico. Pertanto il massimo numero di gruppi sulfonici per unità ripetente è 2 il che porta ad un IEC massimo pari a 4.2. [18,19]

La ragione di tale meccanismo reattivo è che l'inserzione del gruppo sulfonico è di tipo elettrofilo, l'ossigeno rende lo zolfo dell' $\text{SO}_3$  elettrofilo, e gli elettroni delocalizzati dell'anello aromatico sono in grado di interagire con esso se l'anello è legato a gruppi elettrodonatori come il gruppo etere, che compensano fra l'altro la funzione di elettroaccettori svolta dai gruppi chetonici.

La realizzazione di tali blend è svolta mediante casting a temperatura controllata in presenza di un solvente. Pertanto per la previsione della morfologia assume un ruolo importante la comprensione dei diagrammi ternari di equilibrio anche se non è sempre semplice e corretto estrapolare il comportamento dell'equilibrio binario della blend dopo l'evaporazione del solvente a partire dall'equilibrio ternario. [20] A complicare il tutto entra poi in gioco la cinetica del processo per cui la  $T$  di casting o in alternativa l'uso di un solvente più volatile ( $T_b$  minore) diventano dei parametri decisivi al fine di indurre un'opportuna morfologia al sistema, in aggiunta alla composizione di partenza e quella relativa tra i due polimeri, che regolano rispettivamente la termodinamica di partenza e di arrivo del sistema.

Ad esempio se si usa una  $T$  di casting maggiore per un fissato solvente o si considera un solvente più volatile a parità di condizioni termiche e di processo (pressione parziale del solvente nell'ambiente) si ottiene un'evaporazione più rapida del solvente, che accompagnata con un ritardo nel raggiungimento della curva di smiscelazione per un UCST diagram, può vincere la maggiore interdiffusione eventualmente derivante da una  $T$  di casting più elevata,

portando a gocce di dimensione minore. (questo è stato osservato per blend di PEEKS e PEI dal gruppo di Weiss).

Si noti l'importanza della comprensione dei diagrammi ternari con questo esempio che viene illustrato con l'ausilio della figura (27)

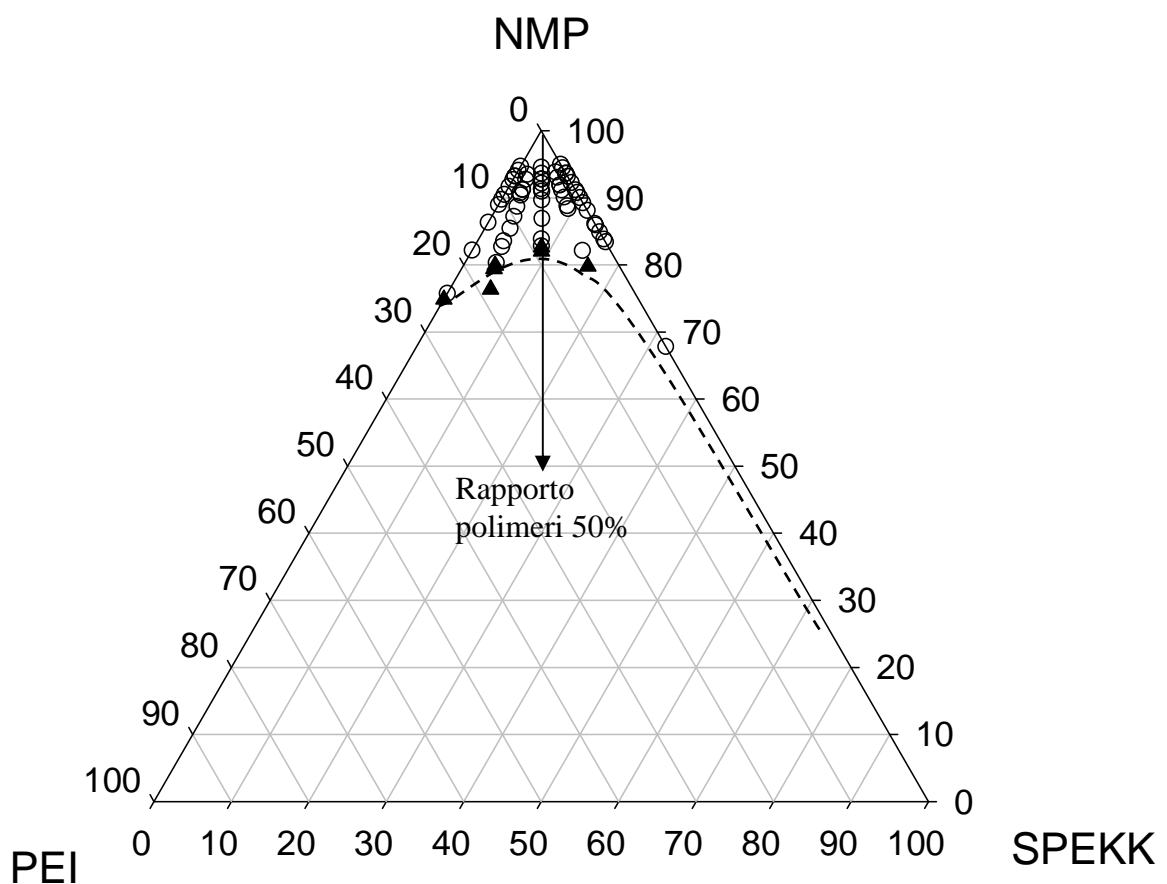


Fig. 27

Se aumentando la concentrazione di un dato polimero il diagramma di separazione man mano che il solvente evapora viene incontrato in corrispondenza di una concentrazione di solvente più elevata la  $T_g$  del sistema durante la fase di smiscelazione sarà più bassa perché ci si muoverà

in regioni con contenuto di solvente maggiore e questo consente una maggiore mobilità di interdiffusione e si ha pertanto una separazione più macroscopica. Si veda in tal senso la figura 27 (relativa al diagramma ternario PEKKS-PEI-NMP) in cui la dashed line indica la curva di smiscelazione del sistema ternario. In tal caso il massimo della  $T_g$  si ha muovendosi lungo la bisettrice del vertice del NMP che come è noto corrisponde ad un rapporto tra i due polimeri del 50%.

La figura è interessante anche per un altro motivo, infatti se le concentrazioni delle due fasi sono ricche in uno dei due componenti polimerici più il solvente, come avviene in figura allora dopo la completa evaporazione del solvente le due fasi saranno molto prossime ai due polimeri puri. In tal caso sarà difficile riuscire a risolvere la smiscelazione da analisi non puramente ottiche quando i due polimeri sono simili come il caso di PEKKS a diverso grado di sulfonazione. Ad esempio il DSC darà  $T_g$  sovrapponibili, per tale motivo si procede alla sostituzione di uno dei due polimeri sulfonati acidi con la forma salina (ad esempio con ioni sodio, che da analisi ottiche di vario tipo risulta equivalente). In tal modo l'interazione tra il gruppo anionico sulfonico e lo ione è più forte e la  $T_g$  aumenta.

La conoscenza delle  $T_g$  delle fasi è un parametro molto importante, perchè se ad esempio almeno una delle due fasi durante la smiscelazione presenta una  $T_g$  minore (e questo può avvenire per effetto dell'evaporazione del solvente durante il processo stesso) della  $T$  di casting si può avere il freezing parziale di una struttura di non equilibrio o comunque di equilibrio spinodale, quest'ultimo può essere anche un effetto desiderato ma il problema è la complessità del sistema per la presenza di effetti simultanei sulla termodinamica e ancor più sulla cinetica, che non consente un controllo a priori della morfologia, senza l'ausilio di una vasta casistica sperimentale in cui l'esperienza gioca un ruolo fondamentale.

Si è pensato anche di alterare la morfologia agendo sulla temperatura con annealing post-processo, ma in genere le  $T_g$  in gioco alte e prossime a  $T$  di desolfonazione non consentono di modificare in modo sostanziale tali blend, anche nel caso di tipici diagrammi di equilibrio UCST come quelli delle blend qui esaminate, in cui cioè si ha miscelazione ad ogni concentrazione al di sopra di una temperatura limite funzione della stessa concentrazione.

Un esempio dell'importanza delle condizioni di raffreddamento (vedi uso di DMAc più volatile di NMP) è proprio dato dalla blend fra SPEKK IEC 2.1 e SPEKK IEC 1.2 descritta in figura 24. Pur variando i rapporti quantitativi tra i polimeri, per tener conto del diverso diagramma ternario variando il solvente, in corrispondenza della stessa  $T$  di casting nel caso del NMP non si riesce a congelare una struttura spinodale co-continua.

Probabilmente l'uso del più volatile DMAc in combinazione con il fatto che il PEKKS 1.2 tende maggiormente a cristallizzare in soluzione di DMAc che non in NMP (e quindi la miscibilità tra i due polimeri e la mobilità del sistema sono minori), si traduce in una maggiore tendenza al congelamento di una struttura instabile spinodale e cocontinua.

Sono state condotte in tal senso analisi di conducibilità e di assorbimento a 25°C su tale blend ottenuta in DMAc al variare della composizione relativa dei due polimeri e in condizioni di umidità del 98% Fig (28)

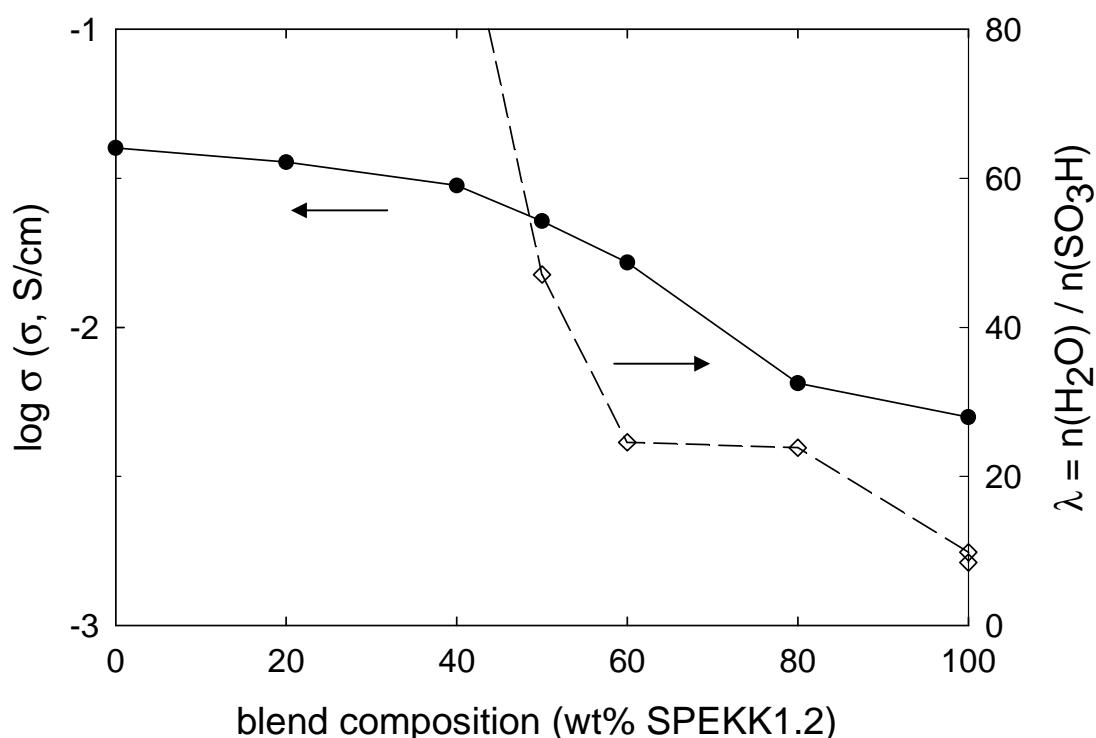


Fig. 28

Come si vede il comportamento ottimale, si ha intorno al 40% di PEKKs 1.2, infatti è il valore più alto possibile del componente più strutturale, che garantisce un minore assorbimento di acqua e un minore swelling, prima che intervenga un inversione di fase e la fase conduttiva sia quella non continua. L'esistenza di un plateau iniziale conferma la presenza di un meccanismo percolativo. Si noti come anche l'azione del componente più strutturale sia ottimizzata quando anche questo sia continuo e come la caduta di acqua sia netta quando questo effetto di continuità della fase meno conduttiva si sommi al venire meno della percolazione della fase più idrofillica (intorno al 50%). In altri termini il valore più basso del componente idrofillico, compatibile con la percolazione è sempre quello da ricercare. Si noti che il valore tipico di plateau della conducibilità protonica corrisponde sostanzialmente a quello

riscontrato per un campione di SPEKK di IEC equivalente (2.484) nelle stesse condizioni di umidità e temperatura. (T=25 °C e RH 98%).

## Riferimenti bibliografici

- [1] N.Carretta, V.Tricoli, F.Picchioni, J. Membr. Sci. **166**, 189-197 (2000).
- [2] A.Immirzi, et al., Makromol. Chem. Rapid Commun. 9, 761, (1988).
- [3] V.Vittoria, et al, Makromol. Chem. Rapid Commun. 9, 765, (1988).
- [4] G.Guerra, et al, Ital. Pat. 19588, (Feb. 1989)(Himont, Inc.)
- [5] V.Vittoria, et al., J. Macromol. Sci. Phys.. B28, 419 (1989).
- [6] G.Guerra, et al., Macromolecules 23, 1539 (1990).
- [7] G.Guerra, et al., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 29, 265 (1990).
- [8] G.Guerra, et al. , F.E.Karasz, Polymer Commun. 32, 30 (1991).
- [9] C.De Rosa, G. Guerra, V.Petraccone, P.Corradini, Polym. J. 23, 1435 (1991).
- [10], G.Mensitieri, et al., J. Mat. Sci. Lett. 10, 1084 (19910).
- [11] C.De Rosa, et al., Polymer 33, 1423 (1992).
- [12] I.Honma, S.Nomura, H.Nakajima, J. Membr. Sci. 185 (2001) 83-94
- [13] N.Juangvanich, K.A.Mauritz, J. Appl. Polym. Sci. (1998), 67, 1799.
- [14] K.A.Mauritz, Materials Science and engineering C 6 (1998) 121-133.
- [15] R.A.Zoppi, et al., Journal of Electrochemistry, 445, 39-45, (1998)
- [16] Q. Deng, et al., Chem. Materials, 7, 2259-226 8, (1995)
- [17] K.T.Adjemian, et al., J.Electr. Society, 149 (3) A256-A261, (2002)
- [18] S. Swier, J. Gasa, M. T. Shaw and R. A. Weiss, Sulfonated Poly(ether ketone ketone) Ionomers as Proton Exchange Membranes, Polym. Eng. Sci., (2004) submitted.

- [19] S. Swier, J. Gasa, M. T. Shaw and R. A. Weiss, Sulfonation reaction kinetics of poly(ether ketone ketone) (PEKK) using a mixture of concentrated and fuming sulfuric acid, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 6948.
- [20] S. Swier, M. T. Shaw and R. A. Weiss, Morphology control of sulfonated poly(ether ketone ketone) poly(ether imide) blends and their use in proton-exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, submitted (2004).
- [21] Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids* OXFORD UNIVERSITY PRESS New York Oxford
- [22] J. Kerres, A. Ullrich, T. Haring, M. Baldauf, U. Gebhardt and W. Preidel, Preparation, characterization and fuel cell application of new acid-base blend membranes, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 3 (2000) 229.

## **Capitolo 5**

### **Tecniche di misura sperimentale**

#### **5.1 Premessa**

Nell'ambito dell'attività di ricerca per la realizzazione di materiale polimerico da utilizzare in celle ad idrogeno o a metanolo diretto, la mia attività si è indirizzata sulla caratterizzazione elettrica al variare dell'umidità di tre tipi di membrane elettrolitiche: SPS sulfonato, sol-gel nafion-silice e blend a base di SPEKK.

La caratterizzazione di tali membrane necessita della determinazione dell'assorbimento di acqua a vari livelli di umidità e temperatura e la determinazione della permeabilità al metanolo a vari livelli di gradiente di attività (concentrazione) e di temperatura. In tal senso mi sono interessato alla messa a punto di modelli per l'interpretazione dei dati di assorbimento di acqua con plasticizzazione e di permeabilità alle miscele (acqua e metanolo). Di seguito viene riportata la descrizione delle apparecchiature utilizzate per le misure di conducibilità protonica, per l'assorbimento di acqua e per il crossover. Prima di descrivere l'apparecchiatura utilizzata per le prove di spettroscopia d'impedenza, in particolare finalizzate alla determinazione della conducibilità protonica, è opportuno premettere i fondamenti teorici essenziali relativi alla spettroscopia d'impedenza di reazioni elettrochimiche.



## 5.2 Tecniche di spettroscopia di impedenza.

In questo paragrafo viene descritta la tecnica risolutiva adottata per le equazioni differenziali che consente di ottenere l'equivalente elettrico di fenomeni di trasporto di carica e di massa alla base di fenomeni elettrochimici quali sono ad esempio le reazioni agli elettrodi di fuel cell [7]. Per fissare le idee si farà riferimento al caso di trasporto puramente diffusivo che comunque consente di comprendere la generalità della tecnica e descrive al tempo stesso la fenomenologia delle cadute di concentrazione agli elettrodi definite nel primo capitolo. Assumiamo pertanto il caso monodimensionale e la diffusività costante ottenendo la (1).

$$\partial c_i / \partial t = -\nabla \cdot j_i = \nabla \cdot (D \nabla c_i) \rightarrow \partial c_i / \partial t = D \partial^2 c_i / \partial x^2 \quad (1)$$

Per analizzare le equazioni di trasporto dal punto di vista della spettroscopia di impedenza bisogna esprimere le soluzioni delle corrispondenti equazioni differenziali nel dominio della frequenza. Nel nostro caso applicando la trasformata di Laplace alla (1) si elimina la variabile temporale e si trasforma l'equazione differenziale alle derivate parziali in una equazione differenziale ordinaria nella variabile spaziale  $x$  nell'incognita scalare  $\{c\}$  data dalla trasformata di  $c$ . La trasformata di Laplace di una funzione  $f(x,t)$  è data dalla seguente relazione  $f(x,t) = \int_{0^-}^{\infty} e^{-pt} f(t,x) dt$  con la variabile complessa  $p$  definita come  $p = \sigma + j\omega$ , dove  $\omega$  è la frequenza e  $\sigma$  è la conducibilità. In tal modo si ottiene la (2). Si ricorda che la trasformata della derivata n-sima prima nel

tempo si ottiene moltiplicando la trasformata per  $p^n$  e sottraendo ad essa la sommatoria delle  $n-1$  condizioni iniziali moltiplicate rispettivamente per opportune potenze di  $p$  (per la precisione la condizione iniziale associata alla derivata di ordine 0 va moltiplicata per  $p^{n-1}$  quella derivante dalla derivata di ordine uno va moltiplicata per  $p^{n-2}$  e così via fino alla condizione derivante dalla derivata di ordine  $n-1$  moltiplicata per  $p^0$ ). Si consideri che per linearità è possibile invertire l'operazione di integrazione derivante dall'applicazione della trasformata con quella di derivazione come si vede dalla (2).

$$p\{c\} - c(t=0) = D d^2\{c\}/dx^2 \quad (2)$$

La soluzione dell'equazione (2) è nella forma seguente:

$$\{\Delta c\} = A \exp(-\alpha x) + B \exp(\alpha x) \quad (3)$$

dove il primo membro è la trasformata di Laplace della concentrazione di eccesso definita dalla (4):

$$\Delta c = c(x, t) - c(x, 0) \quad (4)$$

ed  $\alpha = \sqrt{p/D}$ . Le costanti  $A$  e  $B$  devono essere determinate con le condizioni al contorno. Tipicamente una superficie è l'interfaccia elettrolita-elettrodo

( $x = 0$ ). Consideriamo il caso di diffusione semiinfinita nell'elettrodo ed otteniamo la (5), per cui  $B = 0$ .

$$\Delta c \rightarrow 0 \quad \text{quando} \quad x \rightarrow \infty \quad (5)$$

Ad  $x = 0$ , legando la corrente  $i$  all'interfaccia al flusso diffusivo ( $\Delta i = -zFD d(\Delta c)/dx$ ) è possibile ottenere la (6):

$$\{\Delta c\}_{x=0} = \{\Delta i\} / zF\sqrt{pD} \quad (6)$$

dove la corrente in alternata  $\Delta i$  è definita in analogia al  $\Delta c$ . Sostituendo la (3) nella (6) si ricava  $A$ . Si tratta a questo punto di trovare una relazione che legghi la componente alternata della d.d.p.  $\Delta v$  all'interfaccia al  $\Delta c$  di modo che si possa determinare una relazione tra  $\Delta i$  e  $\Delta v$  che fornisca l'impedenza. Per piccole perturbazioni attorno all'equilibrio, tipiche della tecnica di spettroscopia, possiamo utilizzare la (7):

$$\Delta v / \Delta c = (dE/dc) \quad (7)$$

dove serve un modello che fornisca la derivata del potenziale rispetto alla concentrazione (ad esempio adottando l'equazione di Nernst si ottiene:  $dE/dc = RT/zFc$ )

Applicando la trasformata di Laplace alla (7) e sostituendola nella (6) si ha la (8):

$$Z^*(p) = \{\Delta v_{x=0}\} / \{\Delta i\} = (dE/dc) / zF\sqrt{pD} \quad (8)$$

dove  $Z^*(p)$  è l'impedenza complessa. Ponendo  $\sigma = 0$  si elimina la parte ohmica dell'impedenza. Separando poi la parte reale dell'impedenza dalla parte immaginaria, si ottiene l'espressione dell'impedenza complessa data dalla (9):

$$Z^*(j\omega) = (dE/dc)(\omega^{-0.5} - j\omega^{-0.5}) / zF\sqrt{2D} \quad (9)$$

Nel piano complesso si ottiene una retta con pendenza pari a  $45^\circ$ . (questo è il classico modello di Warburg infinito). L'equazione (1) ha un equivalente elettrico. Se consideriamo la linea di trasmissione semiinfinita di Fig. 1, dove  $r$  e  $c$  sono resistenza e capacità (di shunt) per unità di lunghezza si ottengono le equazioni (10) e (11):

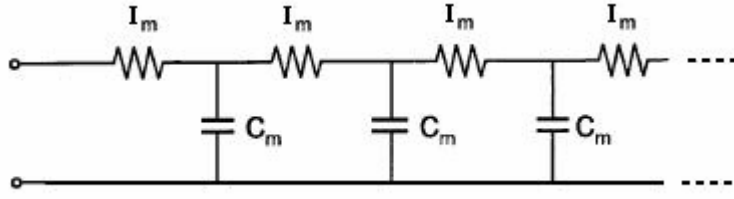


Fig.1

$$I = (\partial V / \partial x) / r \quad (10)$$

$$\partial V / \partial t = -(\partial I / \partial x) / c \quad (11)$$

Differenziando la (10) e combinando con la (11) si ottiene la (12):

$$(\partial V / \partial t) = (\partial^2 V / \partial x^2) / rc \quad (12)$$

La differenza di potenziale elettrico è l'analogo della differenza di potenziale elettrochimico, per cui si ha la (13):

$$\frac{\partial V}{\partial x} \equiv \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (13)$$

In particolar modo  $I/(rc)$  è l'analogo di  $D$ . L'impedenza della linea di trasmissione  $Z_R$  è una soluzione nota dall'elettrotecnica data dalla (14):

$$Z_R = \sqrt{(r/pc)} \quad (14)$$

Formalmente la (14) è l'analoga della (9) facendo le dovute sostituzioni, ovvero  $1/r = cDF^2Z^2/RT$  e l'inverso della capacità per unità di lunghezza è  $cF^2Z^2/RT$ . Sono stati proposti modelli per il caso di mezzi non semiinfiniti.

Assumendo una condizione di impenetrabilità all'interfaccia a  $x = l$  (flusso nullo) si ottiene una linea finita terminante con un circuito aperto e l'impedenza è data dalla (15). Assumendo invece la classica condizione di attività costante all'interfaccia ad  $x = l$  si ottiene un circuito finito terminante con una resistenza e l'impedenza è data dalla (16) (modello di Warburg finito).

$$Z(j\omega) = \frac{dE}{dc} \cdot \frac{1}{zF} \cdot \frac{\coth l \sqrt{(j\omega/D)}}{\sqrt{(j\omega D)}} \quad (15)$$

$$Z(j\omega) = \frac{dE}{dc} \cdot \frac{1}{zF} \cdot \frac{\tanh l \sqrt{(j\omega/D)}}{\sqrt{(j\omega D)}} \quad (16)$$

In Fig. 2 è riportato l'andamento nel piano complesso per il secondo caso. Si noti che in tal caso l'impedenza parte nel piano complesso con una retta a pendenza unitaria per frequenze alte (la frequenza aumenta lungo il grafico in senso levogiro), per chiudersi a frequenze molto basse sulla resistenza pari alla somma di tutte le resistenze, poiché divengono a frequenza zero aperti tutti i circuiti capacitivi.

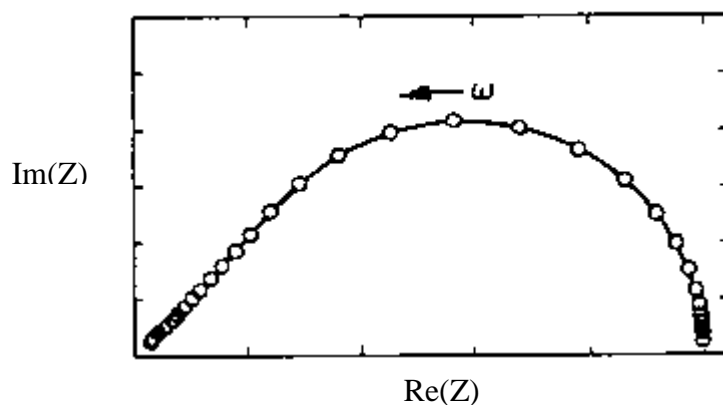


Fig 2

### 5.3 Misura della conducibilità protonica

La conducibilità protonica delle membrane è ricavata dalla resistenza laterale dei campioni, cioè la resistenza lungo il piano della membrana. Questa è misurata con una misura a quattro punte tramite la tecnica della spettroscopia d'impedenza in modalità galvanostatica. In pratica il campione è messo in contatto con quattro elettrodi (quattro punte), ai due elettrodi più esterni s'impone un segnale alternato in corrente di piccola ampiezza e ai capi dei due elettrodi più interni è misurata la relativa caduta di tensione. Dal rapporto del modulo della tensione su quello della corrente si ottiene il modulo dell'impedenza complessa e dalla differenza di fase tra il segnale imposto e quello misurato si ottiene la fase. La misura a quattro punte serve a rendere il valore dell'impedenza misurata indipendente da quella di contatto degli elettrodi più esterni. I valori di modulo e fase dell'impedenza in funzione della frequenza sono riportati nei cosiddetti diagrammi di Bode. Per un elemento puramente resistivo ci aspettiamo che il modulo dell'impedenza sia indipendente dalla frequenza e uguale al valore di resistenza cercato; allo

stesso tempo la fase deve essere zero su tutto il range di frequenza. Nella pratica questo non succede, e quindi per ricavare la resistenza dei campioni si estrapola dai diagrammi di Bode il valore d'impedenza nel range in cui la fase è approssimativamente zero. Il valore di conducibilità protonica dei campioni testati si ricava poi secondo la relazione:

$$\sigma(S/cm) = \frac{L}{R \times A} \quad (17)$$

dove  $R$  è il valore di resistenza estrapolato dai diagrammi di Bode nel modo descritto,  $L$  è la distanza tra i due elettrodi interni e  $A$  è la sezione del campione .

La conducibilità delle membrane ionomeriche è fortemente dipendente dalla temperatura e dal contenuto d'acqua, per cui è importante che le misure siano eseguite a temperatura e umidità controllate.

L'apparato sperimentale allestito per misurare la conducibilità protonica delle membrane al variare di temperatura e livello d'umidità è mostrato in Fig. 3.



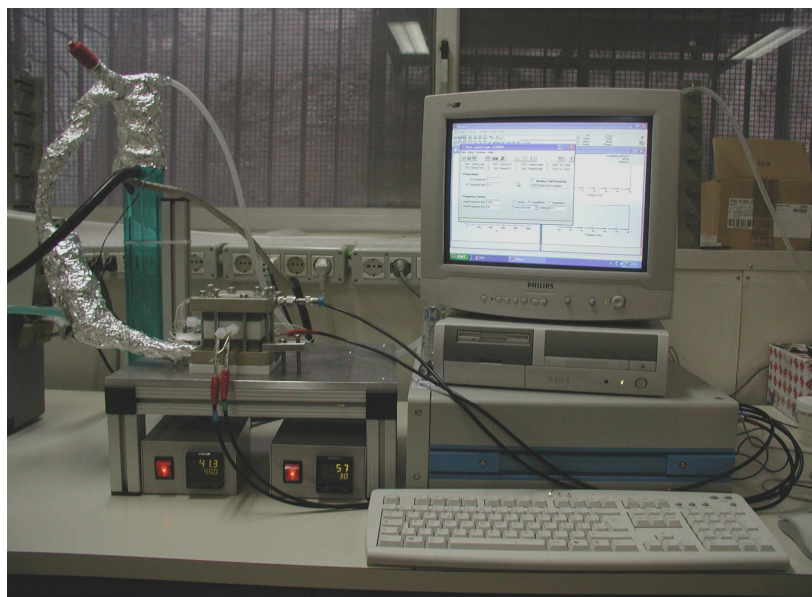


Fig. 3. Apparato sperimentale.

L'apparato è costituito essenzialmente da:

- a) una workstation elettrochimica che consente di fare misure di spettroscopia d'impedenza;
- b) un sistema di controllo della temperatura nella cella;
- c) un sistema di controllo dell'umidità relativa nella cella.

#### **a) Spettroscopia d'impedenza a quattro punte**

Le misure d'impedenza vengono fatte utilizzando l'analizzatore d'impedenza elettrochimica Solartron SI 1280B. Lo strumento è collegato ad un PC che consente il processo di misura tramite un opportuno software (Zplot per pilotare la misura e Zview per acquisire i diagrammi di Bode e Nyquist).

La misura è fatta in modalità galvanostatica, cioè fissando una corrente alternata e misurando la caduta di potenziale. E' stata scelta come ampiezza

della corrente AC il valore 0.01 mA e come range di frequenza 0.1 - 20 000 Hz.

Per fare una misura a quattro punte l'analizzatore d'impedenza è collegato tramite quattro terminali ad un'opportuna cella di test mostrata in Fig. 4.

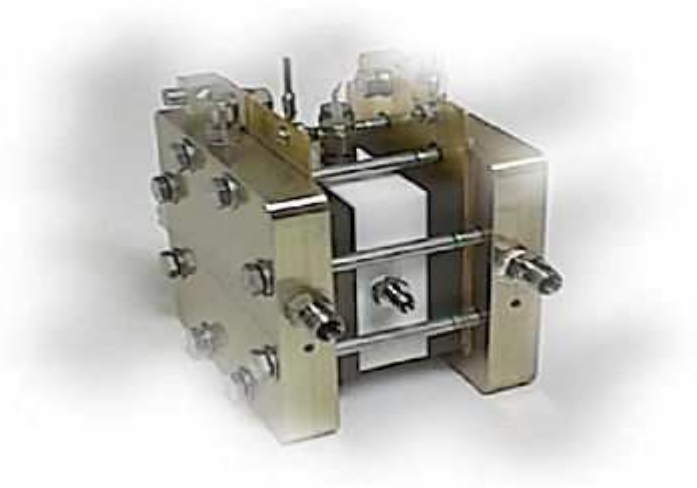


Fig. 4. La cella di test in teflon bianco alloggiata tra i due piatti dell'hardware.

I campioni di membrana sono alloggiati nella cella in teflon bianco (Membrane Conductivity Test Cell della BekkTech), la cui geometria è mostrata in dettaglio in Fig. 5.

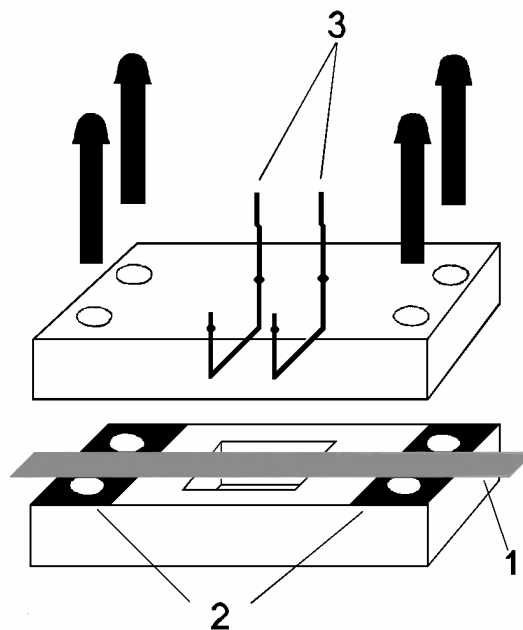


Fig. 5. Geometria della cella per la misura di conducibilità a quattro punte.

Il campione tagliato sottoforma di striscia (1) contatta quattro elettrodi: due più esterni (2) in garza di platino, attraverso i quali è mandata la corrente, e due più interni (3), sempre in platino, ma filiformi, ai capi dei quali è misurata la caduta di potenziale. Gli elettrodi più interni hanno un diametro di 0.75 mm e sono ad una distanza di 0.425 cm l'uno dall'altro.

La cella in cui è alloggiato il campione di membrana viene fissata tra due piatti (Fuel Cell Technologies Hardware della BekkTech) costituiti da più strati con differenti funzioni: a) due piastre in rame per contattare elettricamente gli elettrodi più esterni della cella in teflon, b) due strati di grafite in cui sono scavati opportuni canali di flusso per far arrivare i gas nella cella, c) due strati conduttori più esterni in cui sono alloggiate due resistenze utili a riscaldare la cella.

## **b) Sistema di controllo della temperatura nella cella**

Il controllo in temperatura avviene mediante un termoregolatore *PID* configurabile (ASCOM, Serie MS). Il sensore di temperatura utilizzato è una termocoppia di tipo *K* inserita nell'apposita apertura già presente nella cella; due resistenze da 200W, già predisposte nei due piatti dell'hardware, fungono da elemento riscaldante. Il termoregolatore legge la risposta della coppia e pilota, mediante un relè a stato solido, le resistenze riscaldanti al fine di raggiungere e mantenere la temperatura desiderata.

L'intero sistema è costituito da componenti discreti assemblati in casa.

## **c) Sistema di controllo dell'umidità relativa**

Il controllo dell'umidità avviene sfruttando la definizione stessa d'umidità relativa. La pressione del vapore saturo rappresenta la massima pressione del vapore acqueo potenzialmente presente nell'ambiente ad una certa temperatura. Se la pressione del vapore effettiva ha un valore inferiore, compreso tra zero e la pressione di vapore saturo a quella temperatura, il rapporto percentuale tra il valore effettivo e quello potenziale si chiama umidità relativa ed esprime la distanza dalla condizione di saturazione.

$$RH(\%) = \frac{P_{effettiva}}{P_{saturazione}} \times 100 \quad (18)$$

Per realizzare prove in ambiente ad umidità controllata si fa passare un flusso d'aria (o di un qualunque altro gas inerte) in un gorgogliatore contenente acqua, riscaldata ad una fissata temperatura tramite un bagno termostatico. Il flusso d'uscita in questo modo risulta saturo relativamente a quella temperatura, semprechè le condizioni (flusso, contenuto d'acqua nel gorgogliatore, ecc.) siano tali da garantire un tempo di contatto aria-liquido sufficiente al raggiungimento dell'equilibrio. Il flusso saturo viene introdotto nella cella di misura tramite gli ingressi già predisposti per i gas. Se la cella è alla stessa temperatura del bagno termostatico, si viene a creare un ambiente al 100% d'umidità. Se, invece, la cella è ad una temperatura più elevata rispetto a quella del bagno termostatico il gas saturo entra ad una pressione di vapore  $p_{effettiva}$  inferiore rispetto a quella di vapore saturo  $p_{saturazione}$  alla temperatura della cella. Questo significa che nella cella c'è un'umidità relativa inferiore al 100% che può essere calcolata secondo la relazione (18) a partire dalle pressioni di vapore saturo note alle due diverse temperature. In tal modo, scegliendo opportunamente la coppia di temperatura, quella del bagno e della cella, si possono realizzare diverse condizioni d'umidità. Inoltre, poiché la tensione di vapore saturo è una funzione esponenziale della temperatura si riescono ad ottenere variazioni ampie d'umidità con piccole differenze di temperatura.

Per evitare la condensa lungo la linea di collegamento tra il gorgogliatore e la cella, questa viene riscaldata tramite una fascia riscaldante ad una temperatura leggermente superiore a quella del bagno termostatico. L'eventuale condensa farebbe sì che il flusso entrante nella cella non sia più saturo alla temperatura del bagno termostatico, e quindi il suddetto calcolo dell'umidità non sarebbe più corretto.

I campioni di membrane sono tagliati con un'opportuna fustella in strisce dalle dimensioni 1.0 cm x 2 cm e vengono asciugati in superficie prima di essere montati nella cella di misura.

Un esempio di misura di spettroscopia d'impedenza acquisita dal suddetto sistema di misura su un campione di sPS è mostrato in Fig. 6.

E' possibile distinguere nel diagramma di Bode relativo alla fase un'intera zona in cui questa è approssimativamente zero e a cui corrisponde un valore praticamente costante del modulo dell'impedenza. Nel diagramma di Nyquist ciò corrisponde all'intercetta a destra con l'asse delle ascisse. Questo è il valore di resistenza cercato che, insieme alle caratteristiche geometriche del campione, consente di calcolare la conducibilità secondo la relazione (17).

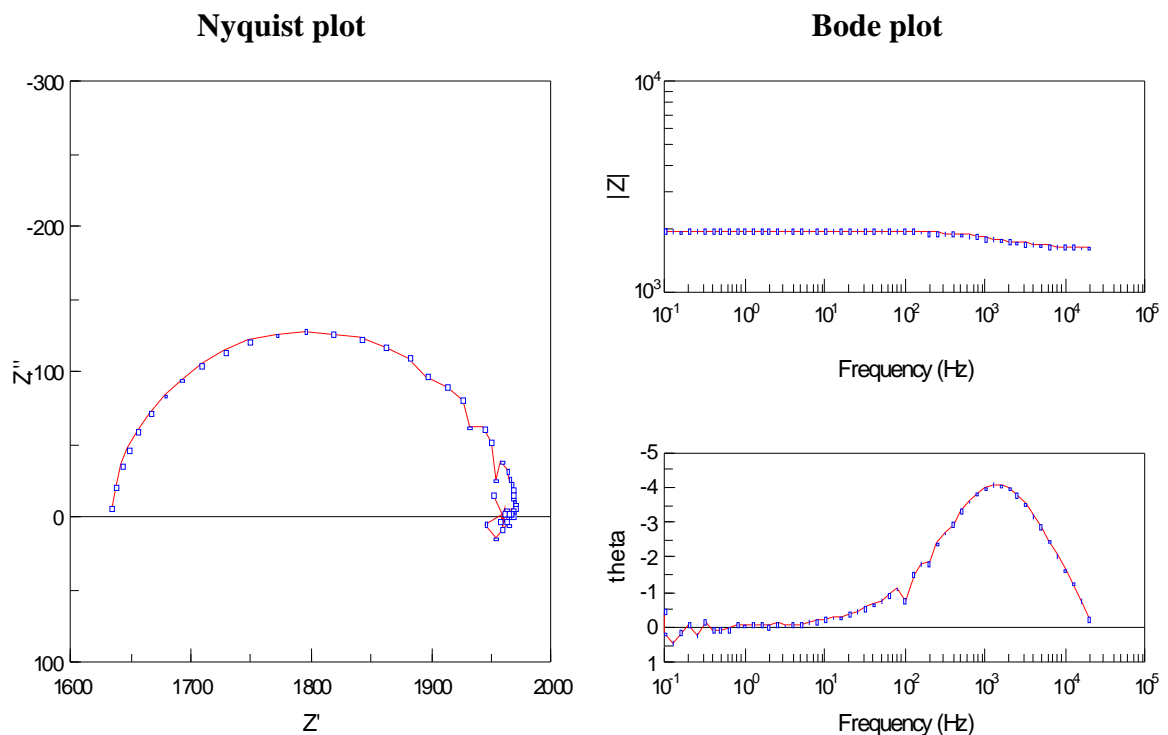


Fig. 6. Esempio di diagrammi di Bode e Nyquist per un campione di sPS.

## 5.4 Caratterizzazione della cella

Senza ledere la generalità della trattazione facciamo in questo paragrafo riferimento esplicito alle celle ad idrogeno per fissare le idee. Per caratterizzare la cella è possibile utilizzare solo l'Hardware della fuelcellstore suddetto in quanto consente di alloggiare l'assemblaggio elettrodi-membrana e di rifornire dall'esterno i gas necessari ( $H_2$  e  $O_2$ ) alle reazioni di ossidazione e riduzione rispettivamente all'anodo e al catodo, oltre che controllare la temperatura. Questo equivale in pratica a simulare il funzionamento della fuel cell.

La tecnica della spettroscopia d'impedenza è utile nel determinare quei parametri indispensabili nello sviluppo degli elettrodi stessi e dell'assemblaggio con la membrana. In particolare l'impedenza degli elettrodi può essere ottenuta con due esperimenti indipendenti in cui si utilizza un rifornimento di gas simmetrico ai due elettrodi, una volta di  $O_2$  e una volta di  $H_2$ . Analogamente possono essere misurati gli spettri d'impedenza della cella che opera con  $H_2/O_2$ . [3,4] Poiché una cella può essere rappresentata con un circuito equivalente, i valori numerici dei parametri possono essere calcolati dal fit dei dati sperimentali con le curve teoriche. Il modello di circuito equivalente più semplice per schematizzare una fuel cell è quello mostrato in Fig. 7, dove  $R_s$  rappresenta le perdite ohmiche legate essenzialmente alla resistenza della membrana elettrolita,  $C_{dl}$  rappresenta la capacità di doppio strato di carica dovuta agli elettrodi, e  $R_p$  tiene conto della caduta di potenziale dovuta all'attivazione delle reazioni chimiche agli elettrodi.

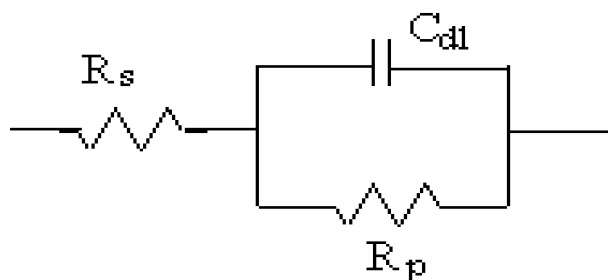


Fig. 7. Circuito equivalente di una semicella

In realtà questo circuito tiene conto dell'impedenza di un solo elettrodo. Andrebbe inserito un altro parallelo  $RC$  in serie. Però, i dati riportati in letteratura, relativi a celle ad idrogeno ad elettrolita polimerico, mostrano come, in prima approssimazione, il contributo dell'anodo all'impedenza sia trascurabile rispetto a quello del catodo per effetto di una più bassa energia di attivazione della reazione anodica. Il diagramma di Nyquist corrispondente al circuito di Fig. 7 è caratterizzato da una semicirconferenza centrata sull'asse delle  $x$ . Si ha una prima intercetta con l'asse delle  $x$  in corrispondenza di  $R_s$  a frequenza infinita dove la capacità diventa un cortocircuito e pertanto elimina l'effetto di  $R_p$ . Un'altra intercetta è in corrispondenza di  $R_s + R_p$  a frequenza nulla dove la capacità diventa un circuito aperto. Si osservi che il massimo della circonferenza corrisponde alla frequenza di  $1/RC$ . Pertanto dal diagramma è possibile ricavare tutti i dati del circuito. Si veda a tal proposito la Fig. 8, dove sono riportati i diagrammi di Bode e Nyquist. Si è osservato che in molti sistemi la circonferenza presenta il centro al di sotto dell'asse  $x$ . Questo può essere interpretato considerando la capacità del circuito  $RC$  non ideale, ma caratterizzata da un'impedenza del tipo:

$$Z = -j / (\omega Q)^n$$



dove  $n$  è tipicamente compreso tra 0,5 e 1 (1 è il caso della capacità ideale). Tale impedenza ha l'effetto di shiftare la fase di un angolo fisso funzione di  $n$  ed è nota come CPE (costant phase element)

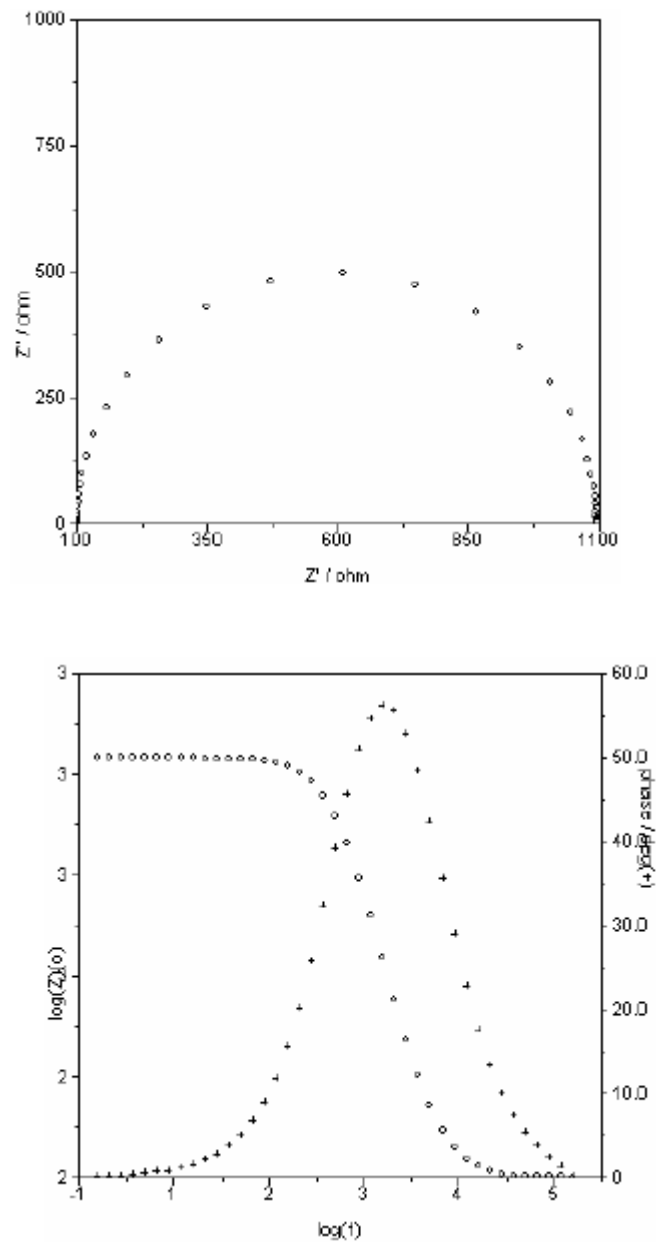


Fig. 8

In realtà alle basse frequenze possono evidenziarsi fenomeni legati all'effetto della polarizzazione di diffusione delle specie reattive agli elettrodi. Infatti un'analisi più approfondita necessita di un modello di circuito equivalente più dettagliato (Fig. 9) in cui si introduce un ulteriore elemento circuitale, l'impedenza di Warburg, in serie ad  $R_p$  che tiene conto della diffusione.[8]

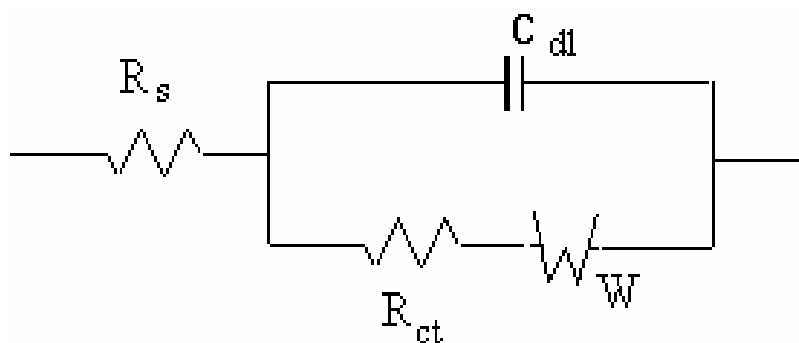


Fig. 9

Tale termine determina una retta a pendenza unitaria nel diagramma di Nyquist a basse frequenze (Fig. 10). In realtà, come è stato evidenziato nel primo paragrafo, a frequenze ulteriormente più basse non è più lecita l'approssimazione di trattare l'elettrodo come mezzo semiinfinito e si ricade nel caso di Warburg finito caratterizzato nel diagramma di Nyquist da una distorsione a bassissime frequenze della retta di Warburg che passa per un massimo per poi chiudersi sull'asse dell'impedenza reale disegnando una semicirconferenza distorta a destra di quella del circuito RC del tipo riportato in Fig 2.

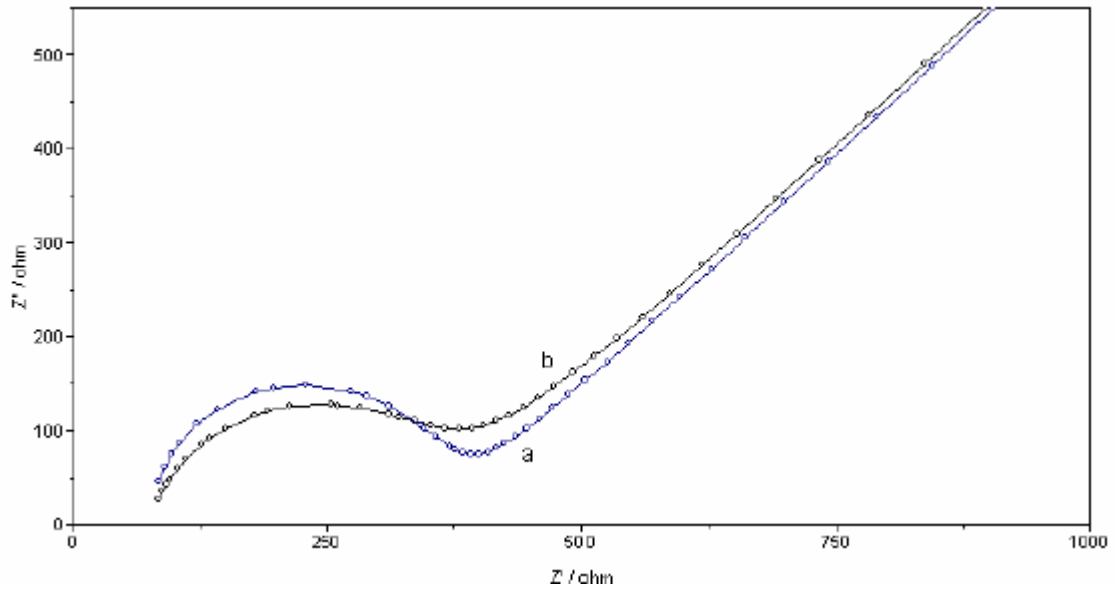


Fig. 10

Il caso **a** si riferisce a  $C_{dl}$  ideale ( $n = 1$ ); il caso **b** si riferisce ad una capacità  $C_{dl}$  non ideale con  $n = 0,88$

Per poter analizzare i meccanismi di diffusione agli elettrodi è allora opportuno indagare il comportamento del sistema a basse frequenze, cioè, in base ai dati riportati in letteratura, [1,2] almeno fino a 10 mHz . Le misure di spettroscopia sull'intera cella possono essere condotte sia a circuito aperto, sia a diversi valori di  $i$  sovrapponendo leggi di tensioni e/o correnti sinusoidali di piccola ampiezza. In tal caso si osserva un effetto di sovrapposizione frequenza-corrente nel senso che è possibile evidenziare effetti di cadute di concentrazione all'aumentare della corrente in corrispondenza di frequenze più alte. Analoghi effetti sono ovviamente riscontrabili all'aumentare di  $T$ .

Per misurare le caratteristiche tensione-corrente dell'intera cella si può utilizzare ancora una volta l'Electrochemical Workstation 1280B Solartron in dc che consente di imporre valori di tensione e misurare il carico

corrispondente. Una tipica curva di una fuel cell a elettrolita polimerico a 80°C è mostrata in Fig. 11.

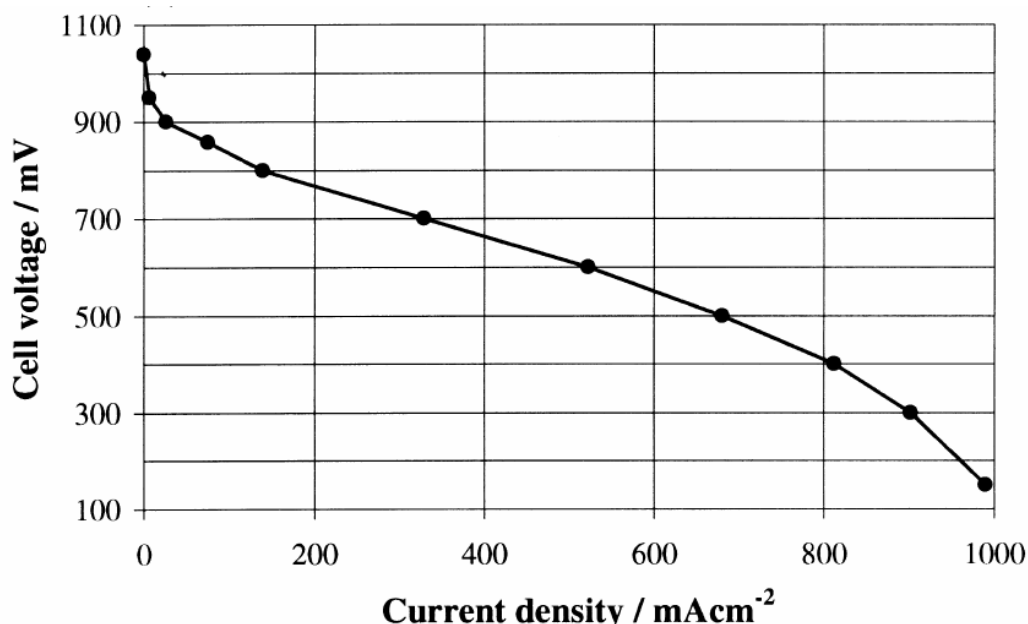


Fig. 11

## 5.5 Assorbimento di vapor d'acqua: bilancia a molla di quarzo

Il fine di tale misura è la determinazione delle isoterme di assorbimento di vapor acqueo al variare dell'attività, evidenziando eventuali effetti di plasticizzazione e la determinazione delle diffusività, rilevando possibili deviazioni dal comportamento fickiano. Queste misure sono poi integrate con quelle di assorbimento di acqua liquida che vengono condotte immergendo i campioni in acqua distillata a temperatura controllata ed effettuando poi su di essi una pesata al fine di ricavare la quantità d'acqua assorbita per differenza col peso del polimero secco. Ciò consente di studiare l'effetto della

bagnabilità sulle isoterme di assorbimento: fenomeno questo noto come paradosso di Schroeder .

Lo strumento utilizzato per valutare l'assorbimento di vapor d'acqua è costituito da una molla di quarzo, posta all'interno di un contenitore cilindrico (cella) in vetro dotato di una camicia d'acqua per il controllo della temperatura. Tale cella è connessa ad un contenitore di solvente e ad un trasduttore di pressione. Si sospende alla molla un panierino (anche esso di quarzo) in cui viene posto il materiale.

Viene misurato, rispetto ad un riferimento indeformabile, l'allungamento della molla, dovuto all'incremento di peso del polimero per effetto dell'assorbimento del vapor d'acqua.

La molla di quarzo utilizzata è molto sensibile, infatti essa ha una costante elastica di 1,2429 mg/cm, mentre il peso dei campioni può variare nell'intervallo 0-50 mg.

L'elongazione della molla viene misurata con un catetometro digitale, che è in grado di visualizzare spostamenti molto piccoli con una sensibilità pari a 0.01 mm.

La pressione del vapore è misurata da un trasduttore di pressione molto sensibile, un M.K.S "Baratron" 121/A, il cui campo d'azione viene scelto in accordo con la pressione operativa; il livello di vuoto durante il desorbimento è misurato con un manometro Pirani (vacuometro a termoconducibilità) oppure con un Penning (vacuometro a ionizzazione).

E' possibile lavorare a diverse pressioni, variando, in tal modo, l'attività del solvente. I valori di equilibrio di assorbimento, così come le cinetiche di assorbimento, vengono valutati operando ad attività crescente del solvente (assumendo comportamento ideale della fase vapore, l'attività può essere calcolata come  $p/p_0$ , dove  $p$  è la pressione di prova e  $p_0$  è la tensione di vapore dell'acqua alla temperatura di prova).

Con tale apparecchiatura, il cui schema è riportato in Fig. 12, si riesce a valutare sia il coefficiente di diffusione sia i parametri di solubilità del penetrante, come funzioni della sua stessa concentrazione all'interno del polimero e della temperatura di prova.

L'acqua da inserire nel serbatoio in vetro, prima dell'inizio delle prove viene degasata mediante dei cicli, in successione, di congelamento e scongelamento con azoto liquido.

La molla, inoltre, viene tarata, applicandole pesi noti; si controlla, in tal modo, il valore della costante di allungamento fornita dalla casa produttrice.

La procedura sperimentale è la seguente:

1. dopo un adeguato periodo di desorbimento, si isola la cella del campione e si fa il vuoto nel resto dell'apparecchiatura;
2. si collega il contenitore d'acqua ed il pallone;
3. si effettua, quindi, il precarico, la cui pressione viene calcolata maggiorando l'attività, richiesta dalla prova, con un fattore 1.131, che tiene conto delle variazioni di volume;
4. si chiude il collegamento con l'acqua;
5. si fa partire la prova, aprendo il collegamento con la molla e si osserva, mediante il catetometro, il suo allungamento, finché non si raggiungono le condizioni di regime, che si manifestano con l'arresto dell'elongazione.

Giunti a questo punto, se la prova successiva è di tipo integrale, si effettua il desorbimento, chiudendo il collegamento con l'acqua ed operando il vuoto, si torna, quindi, al punto 2. Se, invece, la prova successiva è differenziale, si chiude il collegamento con la molla e si carica ulteriormente il solvente nel pallone.

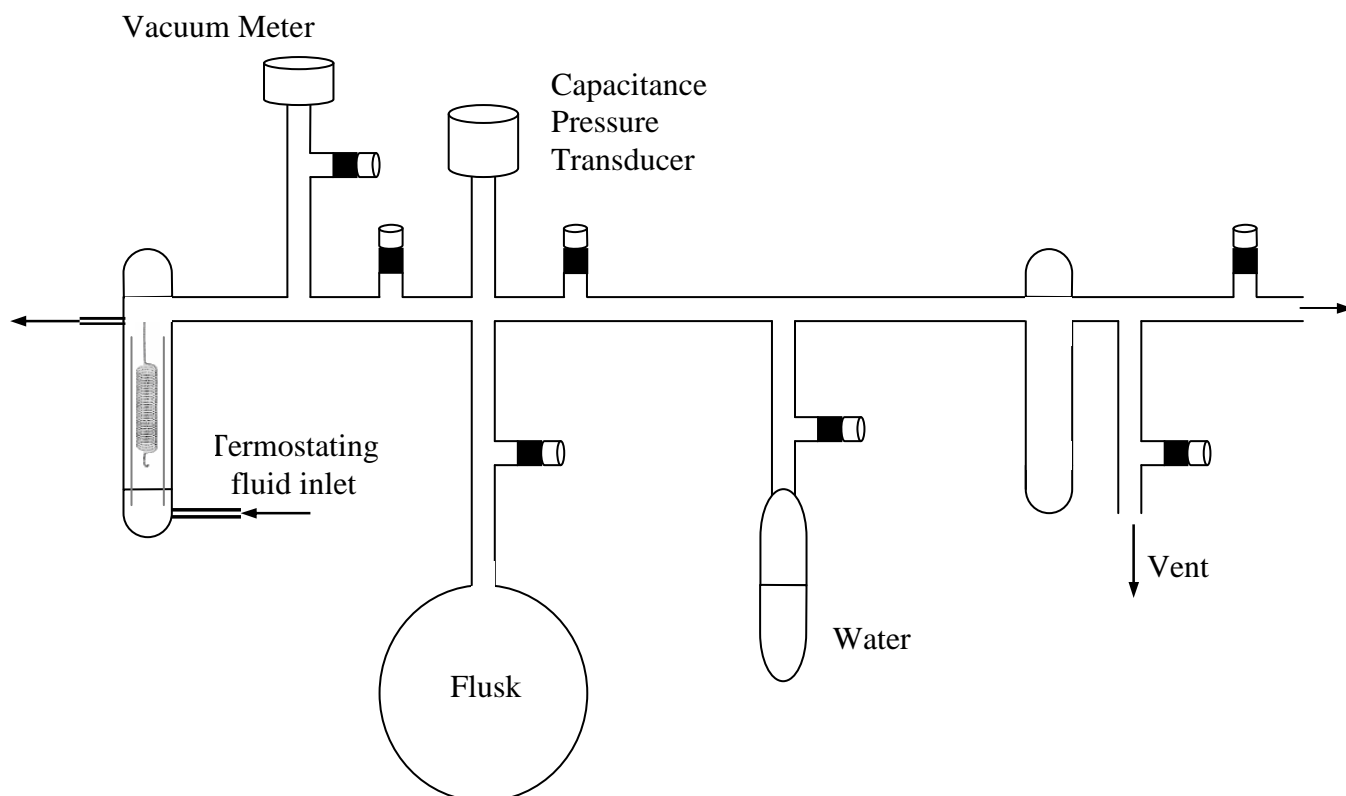


Fig. 12. Schema dell'apparecchiatura di assorbimento d'acqua.

In un esperimento di assorbimento (o desorbimento), uno o più film di polimero dello stesso spessore, inizialmente all'equilibrio con una certa attività esterna di penetrante  $a_i$ , è rapidamente esposto ad una differente attività  $a_f$  dello stesso penetrante e l'aumento ( o la diminuzione) di peso del film viene misurata in funzione del tempo, mantenendo costante l' attività esterna  $a_f$ .

Come illustrato nella descrizione della procedura sperimentale, gli esperimenti di assorbimento possono essere essenzialmente di due tipi: integrali o differenziali.

In un esperimento integrale, l'attività iniziale è nulla e il polimero, in equilibrio con un'attività nulla di solvente, viene bruscamente esposto al valore di attività finale  $a_f$ .

Generalmente un esperimento di assorbimento integrale viene seguito da uno di desorbimento che copre lo stesso range di attività. La coppia dei dati di assorbimento e desorbimento, così ottenuta, si definisce coniugata.

Allo stesso valore di attività finale  $a_f$ , ci si può arrivare dividendo l'intervallo  $[0, a_f]$  in  $n$  intervalli più piccoli, realizzando una serie di  $n$  assorbimenti differenziali in cui il valore finale dell'attività dell'esperimento precedente coincide con l'attività iniziale di quello successivo. Tale procedura è adottata prevalentemente nei casi in cui esiste una forte dipendenza dal coefficiente di diffusione della concentrazione del penetrante.

All'inizio di un esperimento di assorbimento (e/o desorbimento), la concentrazione del penetrante nel film è uniforme. Denotando la concentrazione iniziale con  $c_1^0$ , la condizione iniziale si scrive:

$$c_1 = c_1^0 \quad -l/2 < x < l/2 \quad t = 0 \quad (19)$$

dove  $l$  è lo spessore del film.

Le condizioni al contorno per  $c_1$ , si scrivono ipotizzando che la concentrazione, su entrambe le superfici del film, raggiunge istantaneamente il valore  $c_1^f$  corrispondente a quello di equilibrio con la fase esterna.

La condizione viene formalizzata matematicamente come:

$$c_1 = c_1^f \quad x = \pm l/2 \quad t > 0 \quad (20)$$



E' da notare, che la condizione soprascritta contiene, oltre l'ipotesi già menzionata di costanza della concentrazione superficiale, anche l'ipotesi che il film non rigonfia (o si contrae) durante il corso dell'assorbimento (o desorbimento). In realtà quest'ipotesi non è mai verificata, data la variazione di volume del sistema che si verifica in seguito all'assorbimento (o desorbimento) del penetrante. Nel caso di variazioni di concentrazione non molto elevate tra inizio e fine della prova, si può ipotizzare che nel corso della prova lo spessore del film non vari. Nell'ulteriore ipotesi di costanza del coefficiente di diffusione,  $D_{12}$ , il bilancio di massa differenziale per il caso di problema unidimensionale (seconda legge di Fick) si scrive:

$$\partial c_1 / \partial t = \partial / \partial x [D_{12} \partial c_1 / \partial x] \quad (21)$$

Tale equazione, con le su menzionate condizioni iniziali ed al contorno, ammette la seguente soluzione analitica:

$$M_t / M_\infty = 2(D_{12}t / l^2)^{1/2} [\pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n ierfc \frac{nl}{\sqrt{(D_{12}t)}}] \quad (22)$$

dove  $ierfc(x)$  è la funzione complementare integrale della funzione degli errori;  $M_t$  è la quantità di penetrante assorbita al tempo  $t$ :

$$M_t = \int_{-1/2}^{1/2} c_1 S dx \quad (23)$$

$M_{\infty}$  è la quantità di penetrante assorbita all'equilibrio.

Per tempi brevi  $M_t/M_{\infty} < 0.5$ , il secondo termine racchiuso in parentesi quadre della (22) è trascurabile rispetto al termine  $2 * (D_{12} * t/l^2)^{1/2}$  e si può scrivere:

$$M_t/M_{\infty} = 2 * (D_{12} * t/\pi l^2)^{1/2} \quad (24)$$

Nell'ipotesi di validità delle condizioni (19) e (20) e della seconda legge di Fick, il rapporto  $M_t/M_{\infty}$ , misurabile sperimentalmente, ha, nel primo tratto ( $M_t/M_{\infty} < 0.5$ ), un andamento lineare rispetto a  $\sqrt{t}$ . Dalla (24) la pendenza  $m$  risulta come in Fig. 13;

$$m = 2 * (D_{12} * \pi l^2)^{1/2} \quad (25)$$

da cui si ricava  $D_{12}$ .

Invece per tempi lunghi (ovvero per  $M_t/M_{\infty} > 0.6$ ), la (22) si può scrivere come:

$$\ln[1 - M_t/M_{\infty}] = \ln 8/\pi^2 - (D_{12} * \pi^2 * t/l^2) \quad (26)$$

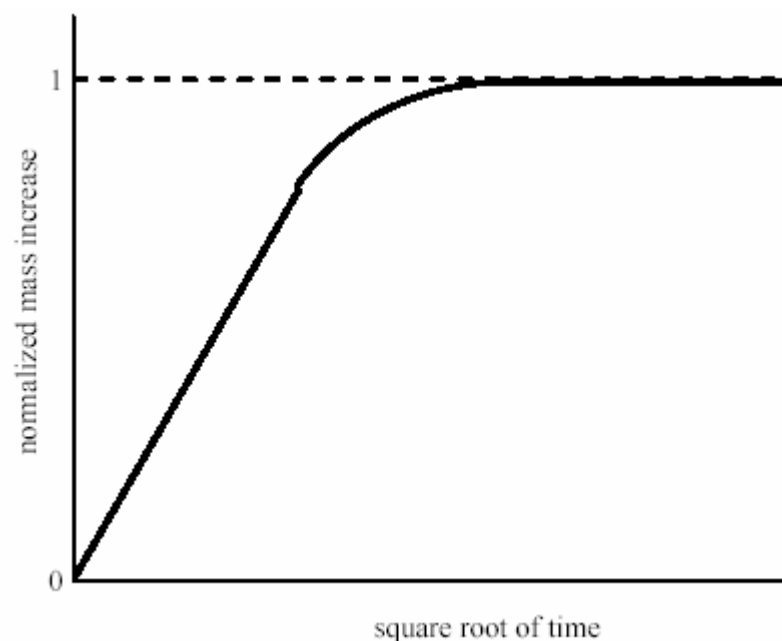


Fig. 13. Assorbimento Fickiano ideale

Riportando  $\ln[1 - M_t/M_\infty]$  in funzione di  $t$ , la pendenza fornisce un'alternativa valutazione del coefficiente  $D_{12}$ :

$$m = D_{12} \cdot \pi^2 / 4 \cdot l^2 \quad (27)$$

Se l'ipotesi di costanza del coefficiente di diffusione con la concentrazione viene rimossa, la (22) è considerata una buona approssimazione della soluzione dell'equazione della diffusione a patto che la variazione di attività esterna del solvente sia contenuta. In realtà si considerano valide le (25) e (26) ma i coefficienti di diffusione che compaiono in esse non coincidono. In altri termini, si ipotizza che il coefficiente della (25) è relativo alla concentrazione iniziale mentre il coefficiente della (26) a quella finale. Il procedimento esposto costituisce un semplice metodo per la determinazione sperimentale

della dipendenza del coefficiente di diffusione dalla concentrazione. Metodi più accurati sono riportati in letteratura anche se la maggiore accuratezza penalizza fortemente la semplicità e l'agevolezza della determinazione.

Soluzioni dell'equazione (21) soggetta alle condizioni espresse dalle (19) e (20) sono state ottenute da Crank [6] ipotizzando diverse forme della dipendenza di  $D_{12}$  dalla concentrazione  $c_1$ . I processi di assorbimento nei quali il coefficiente di diffusione è funzione della sola concentrazione del penetrante e le condizioni iniziali ed al contorno sono rappresentate dalle equazioni (19) e (20), vengono usualmente definiti “Fickiani” o “normali” o, come comunemente si ritrova nella letteratura più moderna, si dice che il processo diffusivo è del tipo “Case 1”.

Le principali caratteristiche che denotano il comportamento Fickiano sono:

le curve di assorbimento e desorbimento sono lineari nel primo tratto se riportate in funzione della radice del tempo. Per l'assorbimento il tratto lineare si estende oltre il 60% di  $M_\infty$ . Nei casi in cui  $D_{12}(c_1)$  è una funzione crescente, la curva di assorbimento si mantiene lineare quasi fino al raggiungimento del valore di equilibrio.

Oltre la parte lineare, entrambe le curve di assorbimento e desorbimento sono convesse verso l'alto, indipendentemente dalla forma della funzione  $D_{12}(c_1)$ .

Per fissati valori delle concentrazioni iniziale  $c_{1i}$  e finale  $c_{1f}$ , una serie di curve di assorbimento condotte su films di diversi spessori sono sovrapponibili, sediagrammate rispetto all'ascissa ridotta,  $\sqrt{t}/l^2$ . La stessa cosa vale per le curve di desorbimento.

Nel caso che  $D_{12}(c_1)$  è una funzione crescente, nell'intervallo  $c_{1i}$  e  $c_{1f}$  la curva di assorbimento ridotta giace al di sopra della curva di desorbimento. Viceversa se  $D_{12}(c_1)$  è decrescente.

Per assorbimento realizzati a partire da una fissata concentrazione  $c_{1i}$ , se  $D_{12}(c_1)$  è una funzione strettamente crescente, la pendenza iniziale della curva aumenta all'aumentare del valore della concentrazione finale.

I criteri sopra esposti, derivati da Crank e collaboratori, possono essere utilizzati per stabilire se, il meccanismo di diffusione esibito da una particolare coppia polimero-solvente, è di tipo Fickiano. Il meccanismo di diffusione verrà classificato come 'non fickiano' nei casi in cui non verrà verificata almeno una delle condizioni elencate sopra.

Esperimenti di assorbimento condotti con solventi organici, mostrano un comportamento di tipo fickiano solo quando il polimero si trova ad una temperatura superiore alla temperatura di transizione vetrosa. Questa osservazione suggerisce che il tipo di meccanismo diffusivo che prende parte nei sistemi polimerici è influenzato dalle caratteristiche molecolari che distinguono lo stato vetroso da quello gommoso.

L'interpretazione delle isoterme di assorbimento di acqua (per isoterma si intende l'insieme dei valori di concentrazione di acqua assorbita all'equilibrio riportati in funzione dell'attività del vapore ad una certa temperatura (Fig. 14) in polimeri ionomerici può essere interpretata attraverso modelli di adsorbimento fisico del tipo Langmuir o BET, che tengono conto di interazioni specifiche. Tali modelli sono stati inizialmente proposti per studiare il meccanismo di adsorbimento fisico di gas e vapori su superfici solide. Si ricordi che tale meccanismo a differenza del chemiassorbimento non comporta l'instaurazione di forti interazioni di legame tra l'adsorbito e le molecole della superficie del solido nè tantomeno l'eventuale rottura dei legami dell'adsorbito. Nel caso di adsorbimento fisico la variazione di entalpia specifica è dello stesso ordine di grandezza dell'entalpia di condensazione. Il meccanismo di assorbimento nei polimeri con interazioni specifiche è in realtà più complesso di quello semplicemente proposto da

Langmuir in base al quale si perviene ad una saturazione dei siti specifici. Infatti nei polimeri a differenza dell'adsorbimento su superfici di solidi si ha un'assorbimento additivo nella matrice. In tal senso sono stati proposti modelli di dual sorption del tipo Henry (per la matrice) più Langmuir (validi per gas e vapori a basse attività in polimeri gommosi e vetrosi) o del tipo Flory-Huggins (per la matrice) più Langmuir per polimeri vetrosi ad attività del penetrante elevate. Nei polimeri gommosi si può utilizzare in tal caso anche la sola equazione di Flory-Huggins, che almeno a livello qualitativo riesce a restituire l'andamento classico del caso di interazioni specifiche forzando un  $\chi < 0$  tipico di situazioni in cui si hanno forti interazioni specifiche per cui il  $\Delta H$  di assorbimento è minore di zero. Una buona correlazione dei dati sperimentali è stata invece trovata con modelli di adsorbimento non monolayer (come è il modello di Langmuir) del tipo BET almeno fino ad attività 0.9-0.95, che considerando il contributo derivante dagli strati successivi non direttamente interagenti con i siti specifici del polimero, consente di tenere in conto anche l'acqua assorbita nei microvuoti.

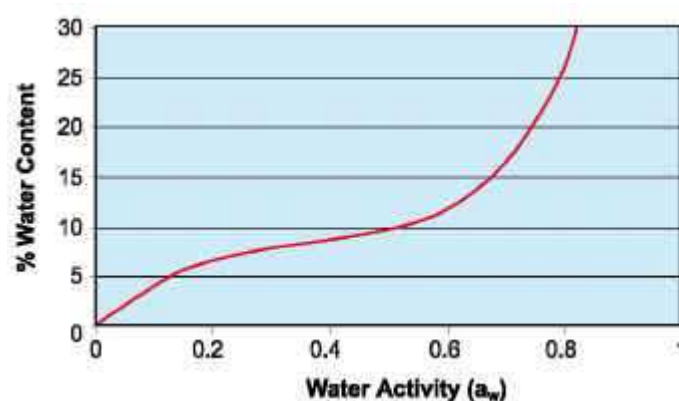


Fig. 14. Tipica curva di assorbimento per ionomeri

## 5.6 Misure di crossover di metanolo

I due ambienti di reazione, catodo ed anodo, sono separati dalla membrana elettrolitica che dovrebbe consentire solo il passaggio dei protoni, bloccando quello dei reagenti. In pratica, la membrana non riesce a soddisfare quest'ultima condizione dando luogo al fenomeno del cross-over. [5]

Tipicamente, nelle fuel cell a metanolo diretto, il cross-over del combustibile incide in modo non trascurabile. Esso dipende dalla concentrazione di metanolo in acqua alimentata all'anodo, nonché dallo spessore, dalla superficie, e dalla permeabilità della membrana elettrolitica che, in alcuni casi, come ad esempio il Nafion, varia in funzione della concentrazione stessa, Fig. 15.

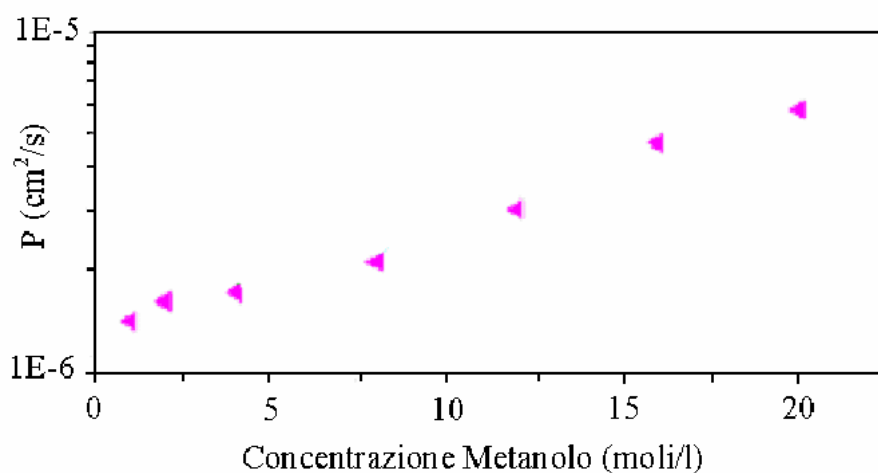


Fig. 15. Permeabilità di una membrana di Nafion verso la concentrazione di metanolo in acqua.

Il crossover in termini di moli/s può essere ricavato dalla permeabilità con la seguente formula:

$$crossover = p_e \times c \times \frac{S}{d} \quad (28)$$

dove si è indicato con  $p_e$  la permeabilità (cm<sup>2</sup>/s),  $c$  la concentrazione molare di metanolo (moli/cm<sup>3</sup>),  $S$  e  $d$  rispettivamente la superficie totale (cm<sup>2</sup>) e lo spessore (cm) della membrana.

A causa di questo fenomeno, l'efficienza si riferisce esclusivamente al combustibile reagito. Si può anche definire un'efficienza totale moltiplicando la classica efficienza termodinamica per il coefficiente di utilizzo del combustibile stesso, definito come:

$$\mu_r = \frac{\text{massa di combustibile reagito}}{\text{massa di combustibile}} \quad (29)$$

Da notare che il crossover, oltre a provocare perdita di combustibile, pregiudica al contempo le prestazioni della singola cella, infatti, tale fenomeno provoca un abbassamento della caratteristica della cella  $V_{cella}(i)$ .

Sono state eseguite misure di permeabilità per valutarne il crossover utilizzando una cella di diffusione in vetro costituita da due semicelle separate dalla membrana. L'apparato di misura è mostrato in Fig. 16.



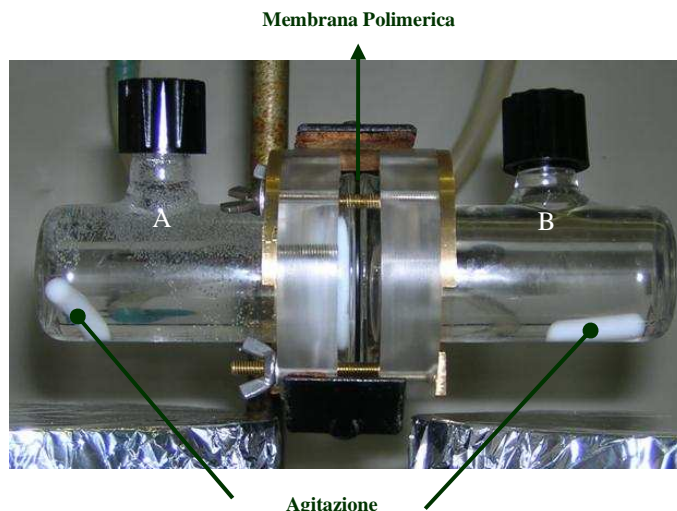


Fig. 16. *Apparato sperimentale di misura della permeabilità.*

Il volume di ciascuna semicella è di 56 ml, il diametro della membrana esposta al passaggio del combustibile è di 30 mm. Nella semicella *A* si trova la soluzione di acqua e metanolo mentre la semicella *B* è riempita con acqua distillata.

La concentrazione di metanolo nella semicella a valle è stata determinata mediante gas-cromatografia (GC). L'analisi GC è stata eseguita con gascromatografo capillare dotato di rilevatore a ionizzazione di fiamma. I campioni da analizzare sono stati prelevati a diversi tempi nella quantità di 8  $\mu$ l e iniettati in vials che successivamente sono stati posti, per l'analisi, nel campionatore del GC. La retta di taratura è stata effettuata plottando l'area del picco del *MeOH* in funzione della concentrazione usando un set di campioni standard in cui è stata fatta variare la concentrazione di metanolo. L'analisi così effettuata consente di avere una misura accurata della variazione della concentrazione in funzione del tempo. In condizioni di stato pseudo-stazionario e per  $c_A \gg c_B$  si ricava il valore di permeabilità utilizzando la relazione riportata di seguito :

$$J = -P\nabla a \quad (30)$$

Dove  $a$  è l'attività del diffondente all'esterno della membrana, ed è tipicamente espresso nel caso in esame come rapporto tra  $C$  molare (ad esempio espressa in moli/l e  $C$  unitaria di riferimento).

Inoltre si è indicato con  $j$  il flusso dato dalla concentrazione a valle per il volume della cella diviso per l'area della membrana. Riportando il valore della concentrazione di valle in funzione del tempo, si osserva un tratto a pendenza costante, che corrisponde al flusso in condizioni stazionarie. Perché si abbiano condizioni stazionarie è opportuno che il  $\Delta c / c_{monte}$  sia  $\ll 1$ . Pertanto tale linearità si perde a tempi lunghi. ( $\Delta c$  è la differenza tra  $C$  valle e  $C$  monte). In condizioni stazionarie, il termine di accumulo a primo membro della (31) che esprime il bilancio di massa sul componente che diffonde è nullo ed il flusso è costante nello spazio (oltre che nel tempo).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \circ j \quad (31)$$

Pertanto la (30) viene integrata lungo lo spessore della membrana e si ha

$$jl = -\int_0^l P \nabla a = -\int_{a0_o}^{a1_l} P da = \langle P \rangle (\Delta a)$$

La relazione (30) utilizzata per il calcolo della permeabilità fa riferimento alla relazione flusso gradiente di attività relativa al solo metanolo. Questo coefficiente di permeabilità (ma potremmo scrivere una relazione analoga per il flusso in termini di gradiente di concentrazione e mutual diffusion si veda appendice V) è nel nostro caso un coefficiente pseudobinario, in quanto a rigore siamo in un caso multispecie del tipo due solventi (acqua e metanolo) in un polimero. La relazione completa da utilizzare, espressa ad esempio in termini di flusso rispetto alla velocità media molare e di gradienti di densità

(si veda in tal senso l'appendice V) è data dalla seguente relazione di tipo matriciale

$$\begin{aligned} J_1^{vol} &= -D_{11}\nabla\rho_1 - D_{12}\nabla\rho_2 \\ J_2^{vol} &= -D_{21}\nabla\rho_1 - D_{22}\nabla\rho_2 \end{aligned}$$

Denotiamo 2 l'acqua e 1 il metanolo. Nel caso in esame la concentrazione di metanolo adottata a monte è tale che i gradienti di acqua e metanolo siano molto bassi durante tutta la prova e considerando che i termini misti di diffusività  $D_{ij}$  sono in genere minori significativamente dei  $D_{ii}$  si possono disaccoppiare le due equazioni. Pertanto l'equazione per il metanolo diviene simile alla (30).

$$\begin{aligned} J_1^{vol} &= -D_{11}\nabla\rho_1 \\ J_2^{vol} &= -D_{22}\nabla\rho_2 \end{aligned}$$

Si noti che il retroflusso diffusivo di acqua rende a rigore non disaccoppiate equazioni di bilancio utilizzate per valutare i flussi. In ogni caso a rigore la presenza del retroflusso è complessa perché determina un accoppiamento dei gradienti di densità. Se da un lato per effetto del flusso di acqua si ha che più rapidamente aumenta la  $c$  di metanolo a valle e quindi  $D$  apparente del metanolo è maggiore, dall'altro questo determina una diminuzione di forza spingente che potrebbe rallentare il flusso effettivo di metanolo. Tuttavia fintanto che  $\nabla\rho_1$  è praticamente costante l'effetto del retroflusso diffusivo è soprattutto quello di sovrastimare la  $D$  apparente del metanolo. E questo è il nostro caso infatti la prova è stata condotta in un tempo tale che per garantirci condizioni ai limiti stazionarie la forza spingente  $\nabla\rho_1$  è praticamente costante (confermato da un flusso costante dal grafico  $c$  valle-tempo). Va da se che un'analisi più approfondita necessita comunque di una attrezzatura sperimentale più idonea. In effetti l'approccio seguito è rigoroso se si considera il polimero

sostanzialmente un mezzo poroso all'interno del quale avviene il trasporto del sistema binario acqua-metanolo ed in cui l'effetto del polimero è sostanzialmente quello di natura geometrica sulla tortuosità del sistema, tale situazione è presumibilmente logica se pensiamo che la membrana è posta swellata in acqua tra i due compartimenti della cella e le concentrazioni di metanolo in gioco non sono in grado di determinare sostanziali rigonfiamenti ulteriori della membrana. In ogni caso l'approccio da noi seguito è quello adottato in letteratura e consente quindi di avere indicazioni di confronto utili con un buon compromesso utilità-semplicità. Anche perché la valutazione del crossover nel funzionamento effettivo in cella si basa sulla presenza di termini di electroosmotic drag per cui a quel punto per avere indicazioni precise occorrerebbe una valutazione in situ del crossover. Si ricordi comunque per inciso che simulazioni numeriche hanno mostrato come il flusso di metanolo in cella è la somma di un termine diffusivo e di uno di trascinamento funzione di  $i$ . Tali termini sono accoppiati perché dipendono dalla concentrazione di metanolo all'interfaccia elettrodo-membrana. Il termine diffusivo prevale a basse densità di  $i$ , inoltre il flusso totale è comunque minore ad alte  $i$  perché più metanolo è consumato e quindi la concentrazione all'interfaccia elettrodo-membrana è minore. Pertanto la misura diffusiva è una buona stima per l'eccesso del crossover nelle reali condizioni di funzionamento della cella.

## Riferimenti bibliografici

- [1] J. J. Sumner, S. E. Creager, J. J. Ma, and D. D. DesMarteau, J. Electrochem. Soc. 145, 107-110 (1998).
- [2] M. Doyle, M. E. Lewittes, M. G. Roelofs, S. A. Perusich, R. E. Lowrey, J. Membrane Science 184, 257-273 (2001).

- [3] N.Wagner, J. Appl. Electrochem. 32, 859-863 (2002).
- [4] N.Wagner, W.Schnurnberger, B.Muller, M.Lang, Electrochim. Acta 43, 3785-3793 (1998).
- [5] N.Carretta, V.Tricoli, F.Picchioni, J. Membr. Sci. 166, 189-197 (2000)
- [6] J.Crank, Clarendon Press, Oxford, (1975)
- [7] J.Ross Macdonald, Ed John Wiley & Sons: Impedance Spectroscopy (1987)
- [8] [http://www.gamry.com/G2/Appnotes/Reference/EISTheory/Theory/EIS\\_Theory.htm](http://www.gamry.com/G2/Appnotes/Reference/EISTheory/Theory/EIS_Theory.htm)
- [9] J.M.Zielinski et al , Fluid Mechanics and Transport Phenomena, vol 45 , No1, January (1999)

## Capitolo 6

### Analisi dei risultati sperimentali

#### 6.1 Caratterizzazione di membrane in polistirene sindiotattico sulfonato

In questo lavoro di tesi sono state analizzate due campioni di questa tipologia di membrana caratterizzate da un diverso grado di sulfonazione e che verranno indicate rispettivamente con sPS62 e sPS77 come si vede in tabella:

	<b>SPS62</b>	<b>SPS77</b>
% di sulfonazione	8.0 (IEC 0.72)	15.9 (IEC 1.35)
Spessore ( $\mu\text{m}$ )	90	75

Tabella 1

NB IEC Nafion 0.95

Dall'analisi dello spessore in condizioni di membrana secca e di membrana completamente saturata in acqua liquida a diverse temperature si è osservato che non si hanno significative variazioni dello stesso fra le due condizioni estreme e pertanto è stato individuato un valore medio dello spessore, valido con buona approssimazione per le prove a diversa attività.

Le prove di assorbimento di vapor d'acqua sono state eseguite con l'apparecchiatura con molla di quarzo secondo la metodologia differenziale descritte nel quinto capitolo.

In questo modo è possibile individuare i valori di assorbimento all'equilibrio alle varie attività per ogni temperatura che verranno rappresentati nella forma di isoterme di assorbimento. Il peso secco del polimero è stato determinato per ogni temperatura mantenendolo sotto vuoto ed analizzando il transitorio del desorbimento fino al raggiungimento del plateau. Sia la cinetica che il valore finale sono funzione della temperatura. Il primo effetto ha determinato la durata del desorbimento; il secondo è da attribuire alla dipendenza del comportamento della molla con la temperatura e all'eventuale presenza di acqua legata. Poichè anche i dati d'assorbimento sono legati linearmente alla costante di elasticità, la dipendenza da  $K$  si elide se si adotta di volta in volta il peso secco relativo alla temperatura di prova. Infatti sia il valore dell'assorbimento percentuale, sia quello dell'assorbimento rispetto al valore di equilibrio non sono funzione di  $K$ , come mostrano le due formule utilizzate:

$$\text{Assorbimento \%} = \frac{\cancel{K}(\Delta x_{eq} - \Delta x_0)}{\cancel{K}\Delta x_0} \cdot 100 \quad \text{e} \quad \frac{M}{M_{eq}} = \frac{\cancel{K}(\Delta x_{eq} - \Delta x_1)}{\cancel{K}(\Delta x_{eq} - \Delta x_1)}$$

dove  $\Delta x_{eq}$  è l'allungamento della molla relativo al valore di equilibrio dell'assorbimento,  $\Delta x_0$  è quello relativo al peso secco del campione alla temperatura di prova mentre  $\Delta x_1$  è il valore dell'allungamento all'inizio di ogni prova.

Il peso secco è stato rilevato una prima volta facendo il vuoto ad ogni temperatura di prova e per essere certi che esso sia funzione trascurabile dell'acqua legata chimicamente, si è eseguito un desorbimento a temperature maggiori di 100°C. Dopodichè i campioni sono stati riportati alle varie

temperature di prova mantenendo il vuoto e rideterminando il peso secco. Sono stati ritrovati gli stessi valori con una variazione percentuale minore dell'1%. A titolo d'esempio riportiamo i dati relativi al campione sPS62:

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Variazione del peso secco (%)</b>
<b>70</b>	0,075
<b>40</b>	0,57

Tabella 2

La variazione del peso secco è stata determinata facendo ridesorbire completamente il campione a 104°C e successivamente riportandolo in condizioni di vuoto alle temperature di prova. Ovviamente l'effetto dell'acqua legata è maggiormente significativo a temperature più basse. Per verificare inoltre se il materiale portato a temperature al di sopra di 100°C avesse subito modifiche irreversibili tali da indurre effetti isteretici, sono state rieseguite alcune prove d'assorbimento a 40°C e 70°C che sembrano escludere tale possibilità. A titolo d'esempio riportiamo la Tabella 13:

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Attività di prova</b>	<b>Assorbimento1( % )</b>	<b>Assorbimento2( % )</b>
<b>70</b>	0.1	0.34	0.32
<b>70</b>	0.3	0.64	0.65

Tabella 3

dove *Assorbimento1* è il valore di assorbimento all'equilibrio misurato nelle prime prove, mentre *Assorbimento 2* è il valore ottenuto dalla verifica. L'analisi dei transitori a tempi brevi ( $M/M_{eq} < 0.5-0.6$ ) riportata contro la



radice quadrata del tempo ha mostrato un andamento pressochè lineare che consente di ricavare agevolmente la diffusività nel caso di materiali fickiani secondo la classica formula:

$$M_t / M_{eq} = 2 * (D_{12} * t / \pi l^2)^{1/2}$$

dove  $M_{eq}$  è il valore di equilibrio e  $D_{12}$  è il valore cercato di mutua diffusione (vedi Fig. 1 e 2).

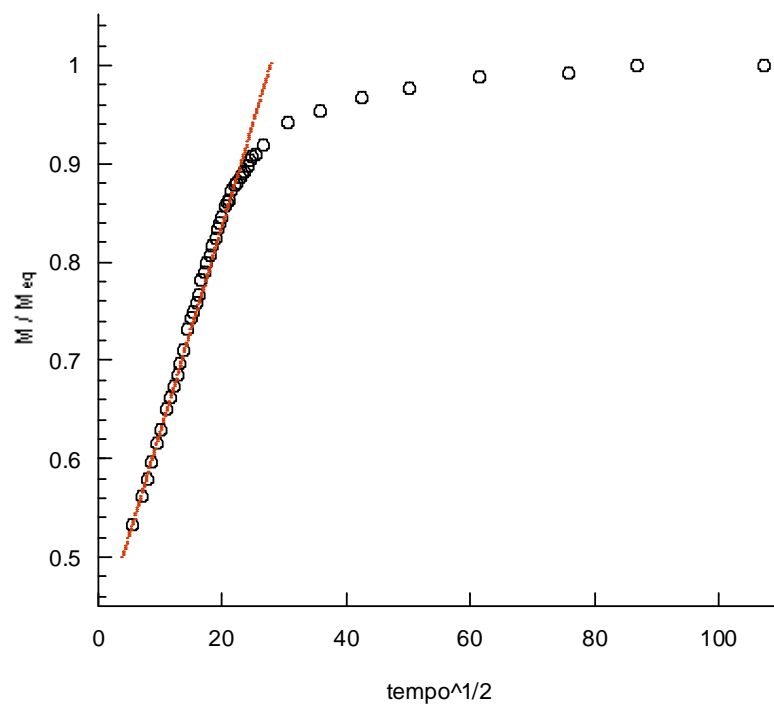


Fig.1

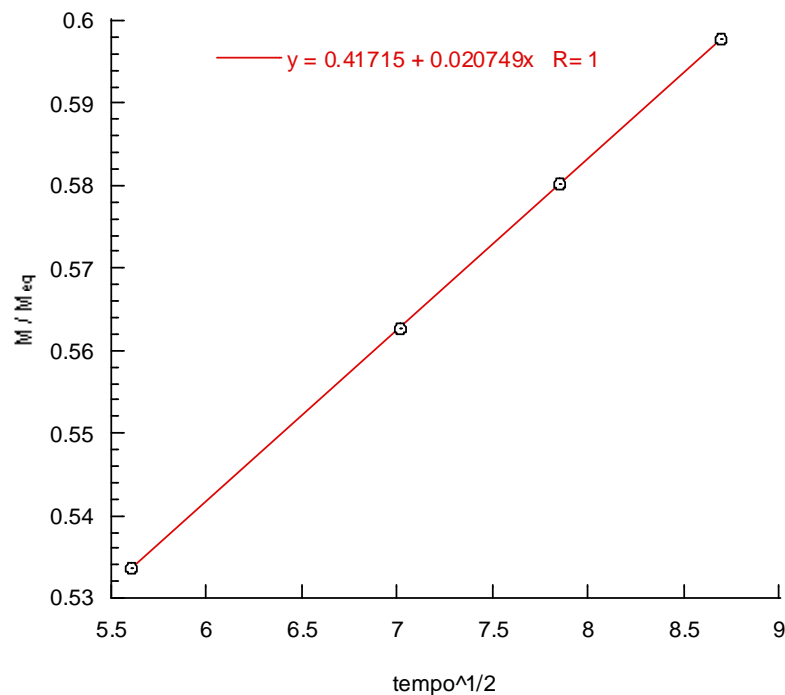


Fig.2

L'analisi delle curve ha mostrato come questo valore sia funzione ad una data temperatura della concentrazione; comportamento che è tipico dei materiali fickiani non ideali. In particolare tale valore di diffusività è da intendersi come una media integrale nell'intervallo di attività corrispondente alle prove differenziali condotte. Poichè il  $\Delta a$  relativo ad ogni prova differenziale non è particolarmente elevato, il valore di diffusività così ottenuto è sostanzialmente pari al valore della diffusività corrispondente alla concentrazione media nel polimero in equilibrio con l'attività esterna media. Non sempre è stato possibile seguire l'andamento del transitorio per tempi brevi, in quanto le iniziali oscillazioni della molla impediscono la corretta lettura dell'allungamento quando viene realizzata la condizione di pressione per la prova successiva. Questo inconveniente può verificarsi a temperature elevate, dove ad una stessa differenza di attività corrispondono nella fase esterna

differenze maggiori di pressione. In genere si è potuto calcolare la diffusività ad  $a=0.1$  anche ad alte temperature, poiché in questi casi l'attività passa dal valore 0 a 0.1 e non varia di un ammontare pari a 0.2 come in tutti gli altri casi. Le Fig. 3 4 e 5 riportano alcuni andamenti dei transitori d'assorbimento di vapor d'acqua a diverse attività e per ogni temperatura relativi al campione sPS62. Nelle prime due figure sono riportate anche le rette che fittano il transitorio iniziale, la cui pendenza fornisce il valore della diffusività.

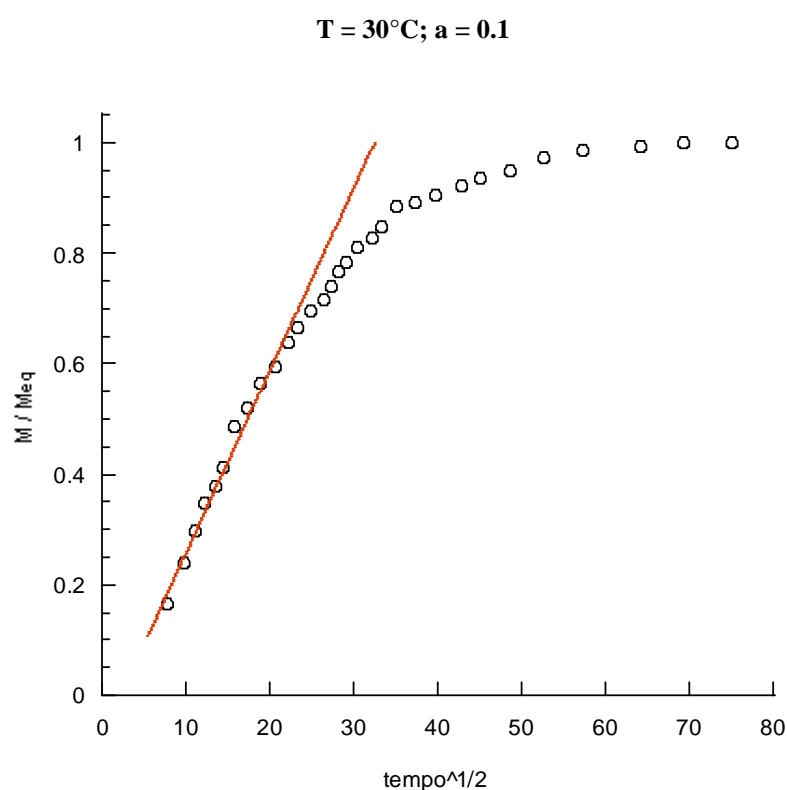


Fig.3

**T = 30°C; a = 0.1-0.3**

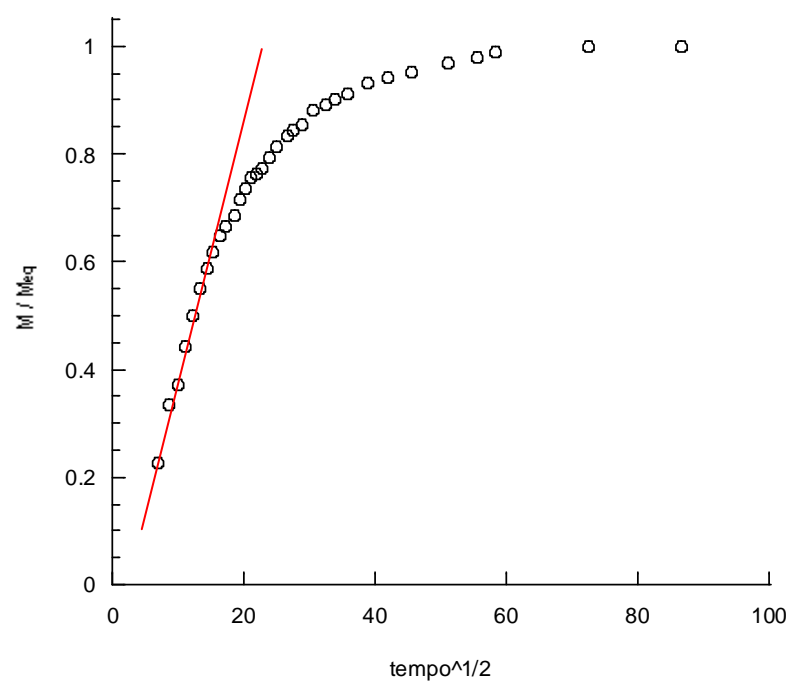


Fig.4

**T = 60°C; a = 0.1-0.3**

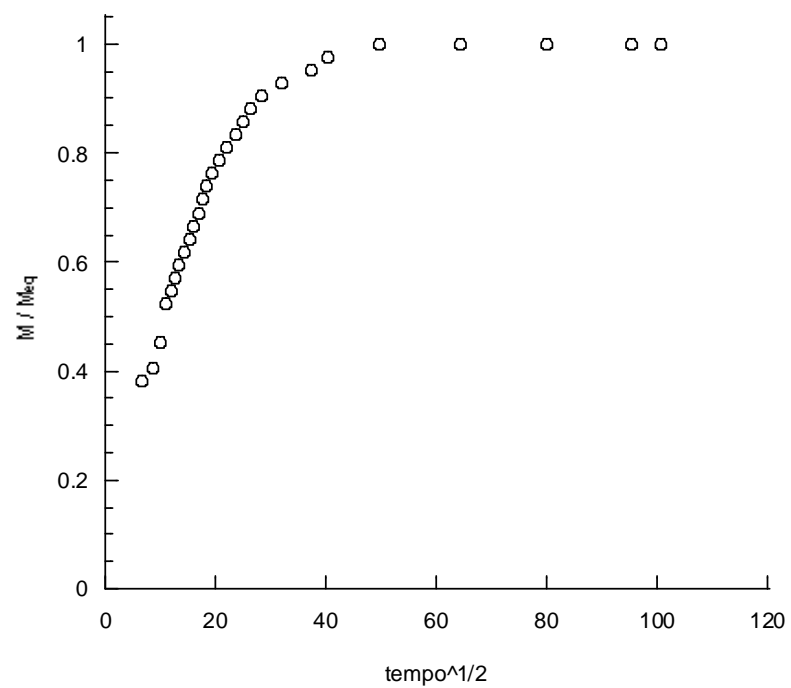


Fig.5

Per riassumere i risultati maggiormente significativi per il campione sPS62 riportiamo quattro tabelle relative alle temperature di prova. I dati riportati confermano ovviamente che le diffusività ad una data attività aumentano con la temperatura poichè la diffusione è tipicamente un processo attivato. Più correttamente quest'effetto va analizzato prendendo in considerazione l'effettiva concentrazione all'interno del materiale. Considerando che alle varie attività l'assorbimento diminuisce leggermente all'aumentare della temperatura (come si vedrà nella figura delle isoterme) tale effetto di attivazione termica è ancor più rilevante. Le tabelle riportano le effettive attività di prova che determinano il valore di assorbimento. Nella terza colonna è riportata la diffusività relativa alla prova differenziale con attività imposta pari alla corrispondente riga della prima colonna. Si ricordi che tale valore della diffusività è più correttamente da intendersi associato al valor medio tra l'attività della prova precedente e di quella considerata. Come si può notare, fissata la temperatura, l'andamento della diffusività con la concentrazione è caratterizzato da un massimo. Si osservi che l'ultimo valore di diffusività relativo alla temperatura di 30°C è stato determinato con una prova di tipo integrale fino a 0.9 di attività. Pertanto il valore della diffusività ricavata è sostanzialmente pari alla media integrale:

$$\overline{D} \cdot \Delta c = \int_{c_1}^{c_2} D(c) dc$$

Il valore di diffusività relativo alla suddetta prova integrale corrisponde approssimativamente a quello ad attività prossimo a 0.2 (media tra 0,12 e

0,31) che è il valore maggiore tra quelli riportati nella Tabella 4. Ciò potrebbe far supporre che ci troviamo in prossimità del valore massimo della diffusività. Infatti quando l'andamento delle curve  $D$ - $c$  ha un massimo, ma non presenta pendenze molto elevate in prossimità del punto di massimo, il valore di diffusività  $\bar{D}$  si ha in corrispondenza di un valore di concentrazione prossimo al punto di massimo piuttosto che al valore medio aritmetico di  $c$  come si verifica nel caso di un andamento lineare (si veda la Fig. 14).

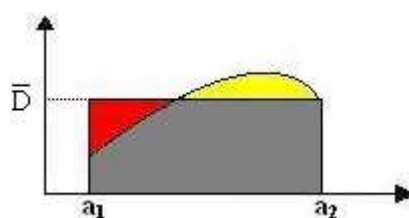


Fig. 14

$\bar{D}$  è il valore medio della diffusività tale che l'area sottesa alla curva  $D$ - $c$ , pari alla somma delle aree grigia e gialla, è uguale a quella del rettangolo che ha per base la differenza tra le attività  $a_2$  ed  $a_1$  ed altezza pari proprio a  $\bar{D}$ , realizzando l'uguaglianza tra le aree di colore giallo e rosso.

Tuttavia per avere una conferma di questa interpretazione nel nostro caso si dovrebbe estrapolare un andamento dell'intera caratteristica  $D(c)$  per cui necessiteremmo di un maggior numero di punti sperimentali.

<b>Attività di prova</b>	<b>Assorbimento ( % )</b>	<b>Diffusività (<math>10^8 \text{ cm}^2/\text{s}</math>)</b>
<b>0.12</b>	1.98	8.72
<b>0.31</b>	3.44	14.64
<b>0.51</b>	5.03	6.52
<b>0.71</b>	8.20	5.0
<b>0.90</b>	14.42	12.88*

Tabella 4. sPS 62; T = 30°C

<b>Attività di prova</b>	<b>Assorbimento ( % )</b>	<b>Diffusività (<math>10^8 \text{ cm}^2/\text{s}</math>)</b>
<b>0.11</b>	2.21	12.40
<b>0.31</b>	3.73	30.28
<b>0.51</b>	5.90	19.24
<b>0.72</b>	9.45	8.72
<b>0.91</b>	21.61	3.08

Tabella 5. sPS 62; T = 40°C

<b>Attività di prova</b>	<b>Assorbimento ( % )</b>	<b>Diffusività (<math>10^8 \text{ cm}^2/\text{s}</math>)</b>
<b>0.10</b>	2.03	31.2
<b>0.31</b>	3.21	
<b>0.56</b>	5.85	
<b>0.66</b>	8.47	

Tabella 6 . sPS 62; T = 60°C

<b>Attività di prova</b>	<b>Assorbimento ( % )</b>	<b>Diffusività (<math>10^8 \text{ cm}^2/\text{s}</math>)</b>
<b>0.10</b>	1.91	53.6
<b>0.31</b>	3.61	
<b>0.51</b>	5.16	
<b>0.62</b>	6.45	
<b>0.89</b>	17.68	

Tabella 7. sPS 62; T = 70°C

(\*) i valori di tali diffusività sono stati calcolati riferendosi a prove di tipo integrale.

Le analoghe tabelle per il campione sPS77 sono riportate di seguito:

<b>Attività di prova</b>	<b>Assorbimento ( % )</b>	<b>Diffusività (<math>10^8 \text{ cm}^2/\text{s}</math>)</b>
<b>0.14</b>	4.85	8.16
<b>0.32</b>	8.77	28.24
<b>0.52</b>	12.64	13.84
<b>0.73</b>	20.01	8.92
<b>0.90</b>	36.10	4.52

Tabella 8. sPS77; T = 40°C

<b>Attività di prova</b>	<b>Assorbimento ( % )</b>	<b>Diffusività (<math>10^8 \text{ cm}^2/\text{s}</math>)</b>
<b>0.11</b>	4.87	16.96
<b>0.34</b>	9.33	
<b>0.51</b>	12.75	
<b>0.52</b>	12.75	
<b>0.81</b>	19.17	42.4

Tabella 9. sPS77; T = 60°C

<b>Attività di prova</b>	<b>Assorbimento ( % )</b>	<b>Diffusività (<math>10^8 \text{ cm}^2/\text{s}</math>)</b>
<b>0.10</b>	3.28	
<b>0.39</b>	8.48	
<b>0.48</b>	9.42	74.64
<b>0.77</b>	12.18	

Tabella 10. sPS77; T = 70°C



(\*) i valori di tali diffusività sono stati calcolati riferendosi a prove di tipo integrale.

Alla temperatura di 40°C si evidenzia di nuovo il massimo nella curva  $D$ - $c$ . Inoltre si manifesta ancora una volta l'effetto dell'attivazione termica sulla diffusività.

Riportiamo per completezza gli andamenti di alcuni transitori d'assorbimento del campione sPS77:

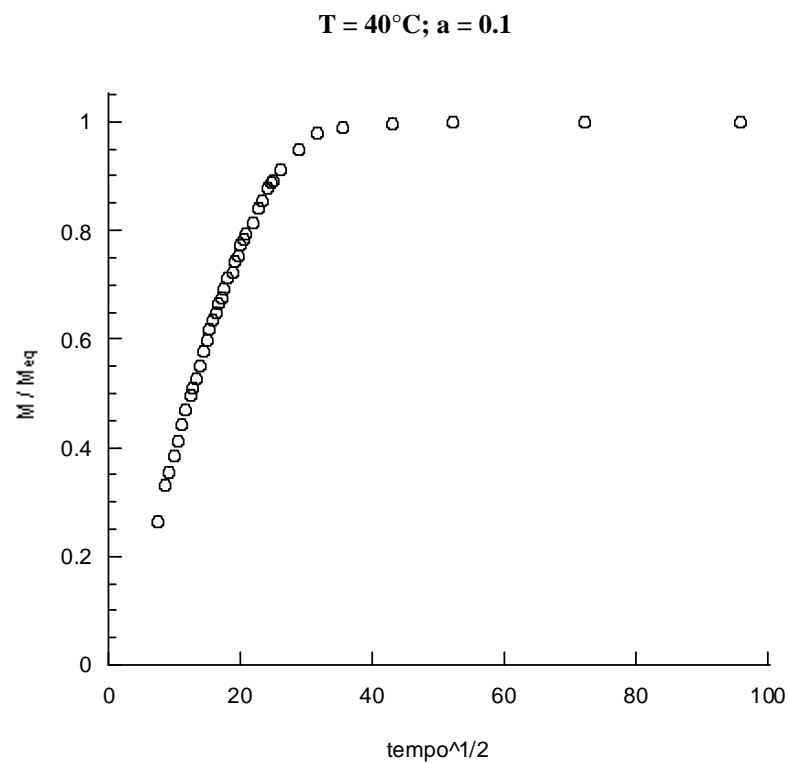


Fig. 6

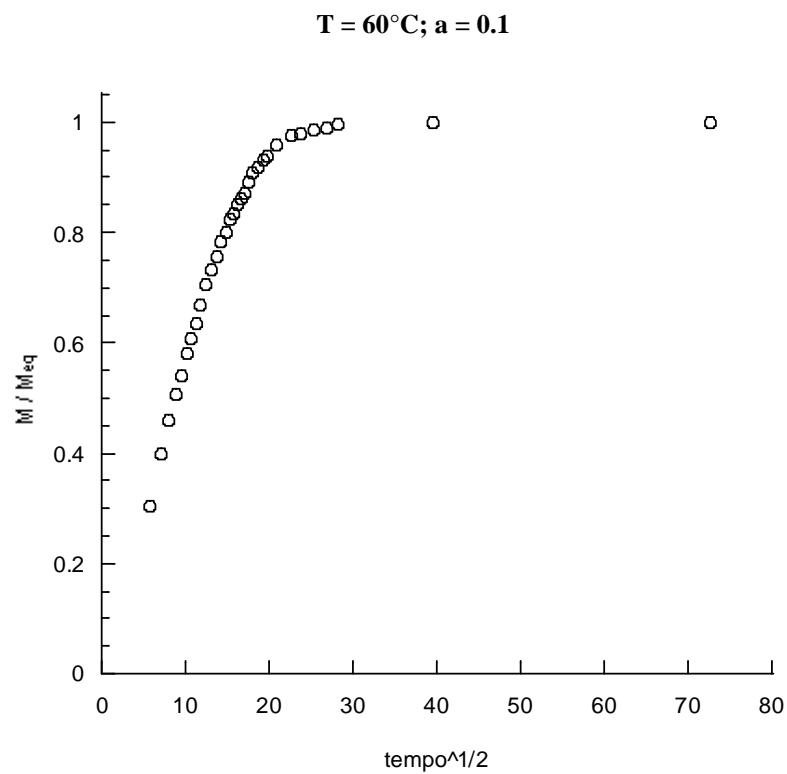


Fig. 7

Nelle due figure successive è mostrato l'effetto che la temperatura ha sulla cinetica dell'assorbimento per una data attività su entrambi i campioni di sPS: in ogni figura la pendenza maggiore delle curve a temperatura più elevata è dovuta all'aumento della diffusività con la temperatura.

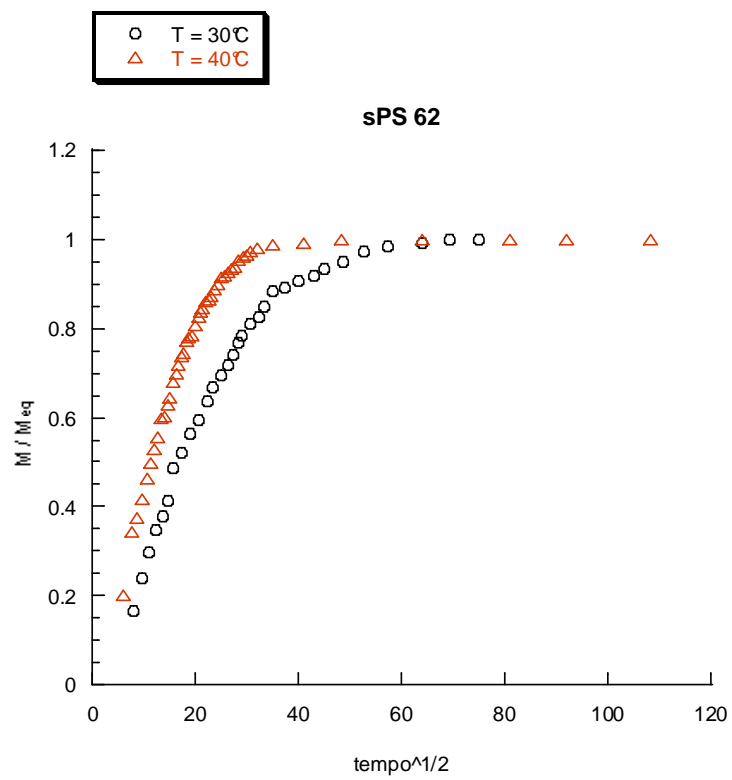


Fig. 9

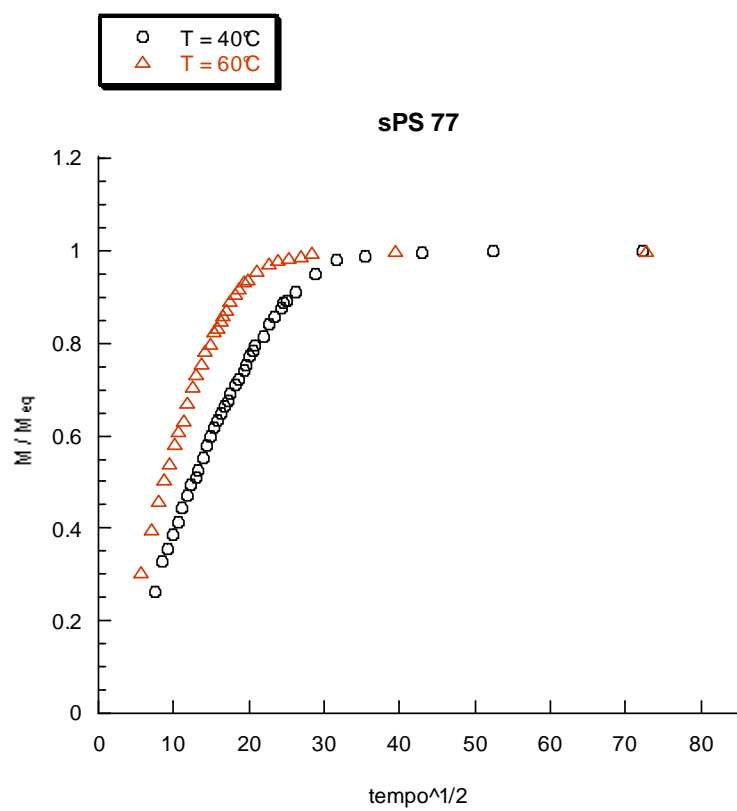


Fig. 10

Mostriamo ora le isoterme di assorbimento relative al campione di polistirene sindiotattico sulfonato sPS 62, di cui si dispone anche di una caratterizzazione della conducibilità protonica nel range di temperatura in esame e al 100% di umidità relativa.

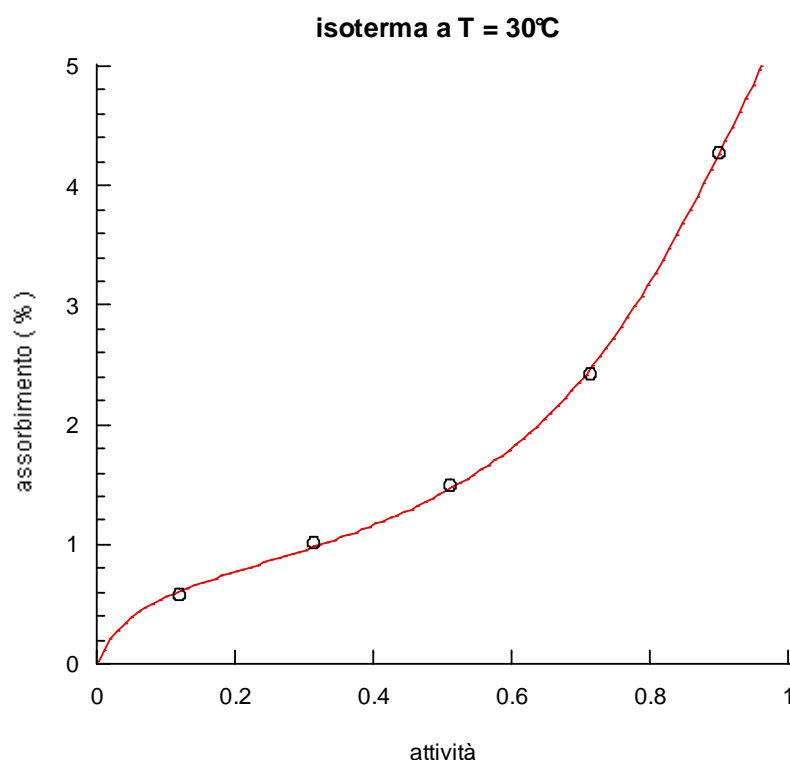


Fig. 11

Il fitting è stato eseguito utilizzando un modello di adsorbimento multilayer del tipo BET, che consente di descrivere un processo di interazione polimero-adsorbito (primo strato) e condensazione, fisicamente simile ad un processo di adsorbimento in microvuoti ed in matrice polimerica. L'esotermicità dell'assorbimento nei microvuoti, rispetto alla matrice può essere fisicamente causato dal fatto che in tal caso non si deve fornire energia per vincere le interazioni tra i gruppi polimerici. Il  $\Delta H$  di assorbimento sarà quindi proporzionale alla differenza tra l'energia da

fornire per vincere le interazioni adsorbito-adsorbito e quella relativa alle interazioni polimero-adsorbito. Pertanto se le interazioni polimero-adsorbito sono sufficientemente elevate (tipico di acqua in polimeri ionomerici), si ha che il processo di adsorbimento dei microvuoti è esotermico. Nel caso del polistirene, a differenza del Nafion, i gruppi sulfonici si trovano sugli anelli aromatici presenti lungo la catena principale, piuttosto che solo su gruppi laterali. Questo fa ipotizzare una presenza di detti gruppi polari e ionici più uniforme di quanto non avvenga nel Nafion, dove la matrice è fortemente idrofobica e si ha una vera e propria separazione di fase con la formazione di cluster su cui torneremo nel prossimo paragrafo.

Di seguito si riporta in un unico diagramma le isoterme alle varie temperature di prova:

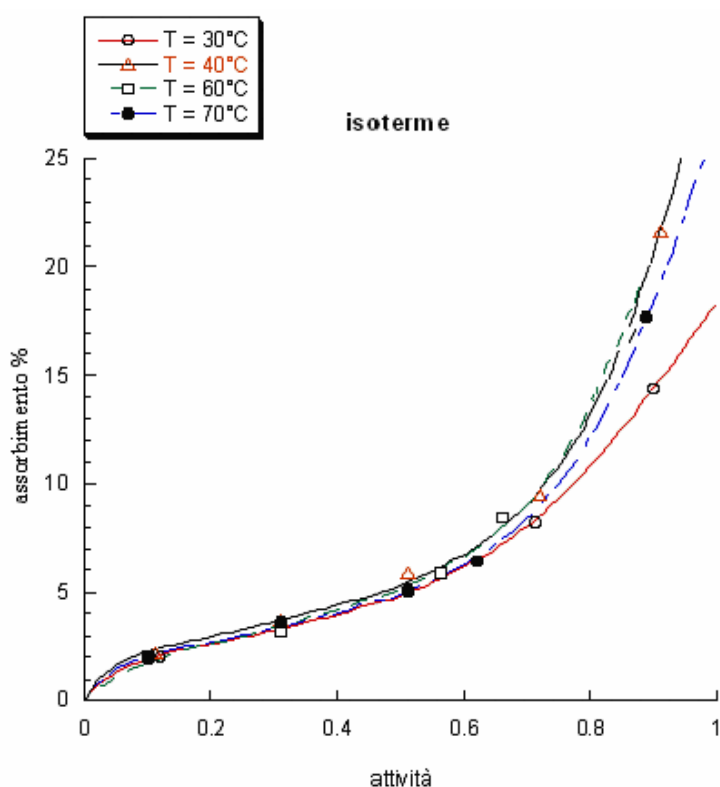


Fig 12

L'assorbimento può essere analizzato osservando come a basse attività vi è una concavità rivolta verso il basso tipica del contributo del modello di saturazione dei siti nei microvuoti previsto da Langmuir. Nel passare da valori di temperatura bassi a valori più elevati si dovrebbe osservare una riduzione della concavità e dell'entità dell'assorbimento in detti microvuoti in quanto il sistema è più prossimo all'equilibrio e l'eccesso di volume libero è minore; questo effetto è oltretutto rafforzato dal fatto che l'assorbimento in detti microvuoti è esotermico. Le isoterme mostrano però una sostanziale atermicità fino ad attività pari a 0.6 che può essere spiegata con il contemporaneo contributo endotermico dell'assorbimento nella matrice. Si osservi come ad attività più alte laddove l'adsorbimento in matrice di natura endotermico assume maggiore rilievo, la curva a 40°C si porti a valori più alti di quella a 30°C. Nel passare dalla curva a 40°C a quella a 70°C si osserva invece un leggero decremento nell'assorbimento che fa intuire come ad alte attività e a temperature più elevate si abbia un significativo effetto di riduzione dell'eccesso di volume libero del sistema che determina un minor contributo all'assorbimento totale dato dai microvuoti. In definitiva l'isoterma a 70°C nel range di basse attività non risente di una drastica riduzione dei microvuoti, mantenendosi perciò prossima alle altre isoterme. Ad attività più elevate la contemporanea azione di una temperatura maggiore e di un'azione plasticizzante del penetrante consente un riarrangiamento del sistema che è prossimo all'equilibrio termodinamico, portando ad una riduzione significativa del volume libero.

Un'interpretazione più semplice [1] può essere fornita ipotizzando una morfologia del sistema in cui si abbia la presenza di cluster ionomerici. In tal caso il meccanismo di assorbimento nei cluster segue la teoria di *BET* ed è tipicamente esotermico sia per quanto concerne l'interazione legata al primo

shell, sia per quanto concerne la condensazione in strati successivi. Il basso valore dell'assorbimento relativo ad attività inferiori a 0.6 non consente di evidenziare l'esotermicità dell'assorbimento bilanciata dall'attivazione termica dell'organizzazione dei cluster e dall'interazione endotermica con la matrice. Ad alte attività si ha un maggior assorbimento e tale incremento significativo è imputabile in questo caso allo swelling dei cluster. (ciò rende trascurabile il peso dell'interazione endotermica con la matrice). Poichè questo processo è favorito dalla temperatura, la dipendenza dalla stessa della solubilità diviene complessa. In particolare nel passare da 30 a 40°C prevale l'effetto dell'attivazione termica del rigonfiamento sull'esotermicità dell'assorbimento. Una volta attivato questo processo, ad un ulteriore incremento della temperatura si risente invece maggiormente della esotermicità dell'assorbimento, per cui passando da 40°C a temperature più elevate si ha una leggera riduzione nell'assorbimento.

Riportiamo di seguito l'andamento della concentrazione a valle della membrana con il tempo nel tratto stazionario di una prova di crossover. Dal fitting si è ottenuto un valore della permeabilità a temperatura ambiente pari a  $1.55 \cdot 10^{-7}$  moli cm/s. Il valore che abbiamo ricavato per il Nafion (e che coincide con il valore di letteratura) è  $3.00 \cdot 10^{-6}$  moli cm/s.

Nella tabella sottostante si riportano i valori di permeabilità e di conducibilità del campione sPS 62 paragonati a quelli relativi al Nafion a temperatura ambiente e in condizioni di attività unitaria da vapore:

Campione	Permeabilità (moli cm/s)* $10^6$	Conducibilità (mS/cm)
Nafion	3.00	60
SPS 62	0.155	6.00

Tabella 11

Si evince che la permeabilità è stata ridotta, ma tale risultato si è avuto a scapito di una diminuzione della conducibilità; tuttavia è positivo il fatto che mentre la conducibilità è diminuita di un fattore 10, la permeabilità si è ridotta di un fattore superiore a 19.

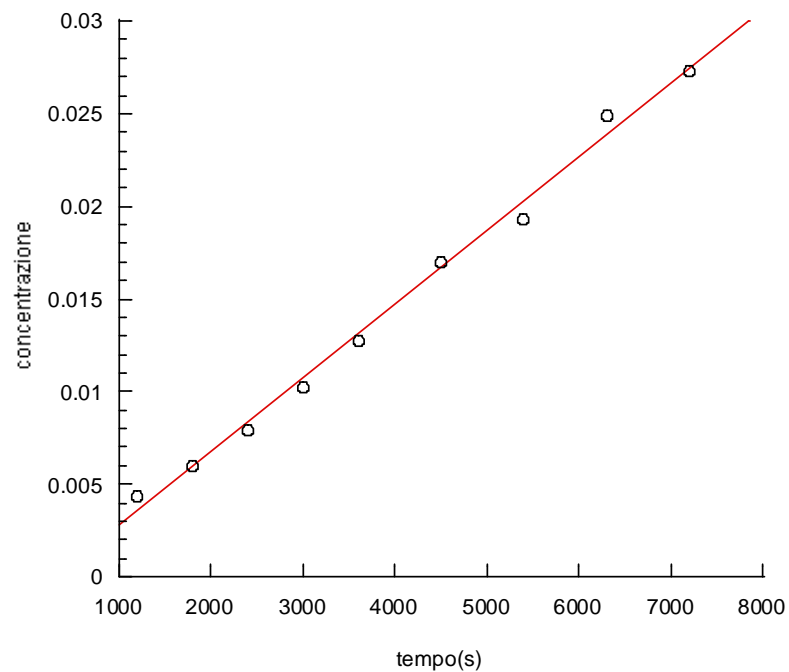


Fig. 13

Nel grafico di Fig. 14 sono riportati i risultati relativi alla determinazione della conducibilità del campione sPS62 al 100% d'umidità da vapore in funzione della temperatura.



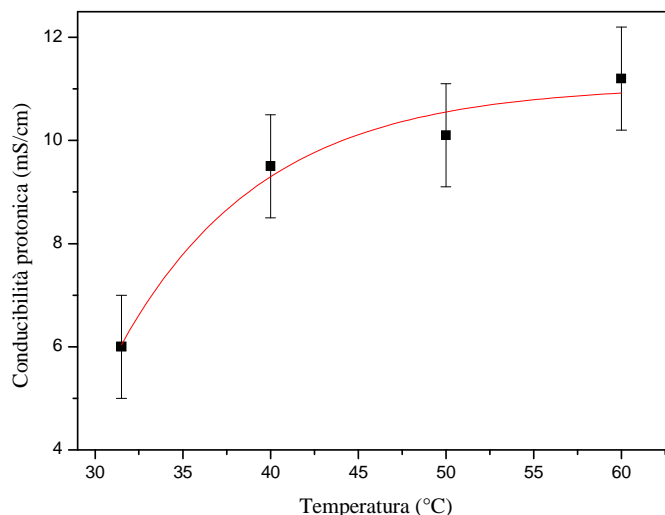


Fig. 14

La conducibilità protonica aumenta con la temperatura anche se si evidenzia un plateau a temperature prossime a 60°C. Rispetto ai valori riportati nel grafico, lo stesso campione presenta una conducibilità più alta ( $18 \pm 2$  mS/cm) a temperatura ambiente in presenza di acqua liquida, cioè se misurato subito dopo essere stato tirato fuori dall'acqua e asciugato in superficie. Ciò fa pensare che nel caso di funzionamento in condizioni d'equilibrio con acqua liquida, come accade nel caso di micro fuel cell a metanolo, la curva in funzione della temperatura è traslata verso valori più alti di conducibilità.

In Fig. 15 vengono riportate le isoterme relative al campione che ha mostrato dai dati di conducibilità e di assorbimento d'acqua liquida un grado di sulfonazione effettivo maggiore (sPS77).

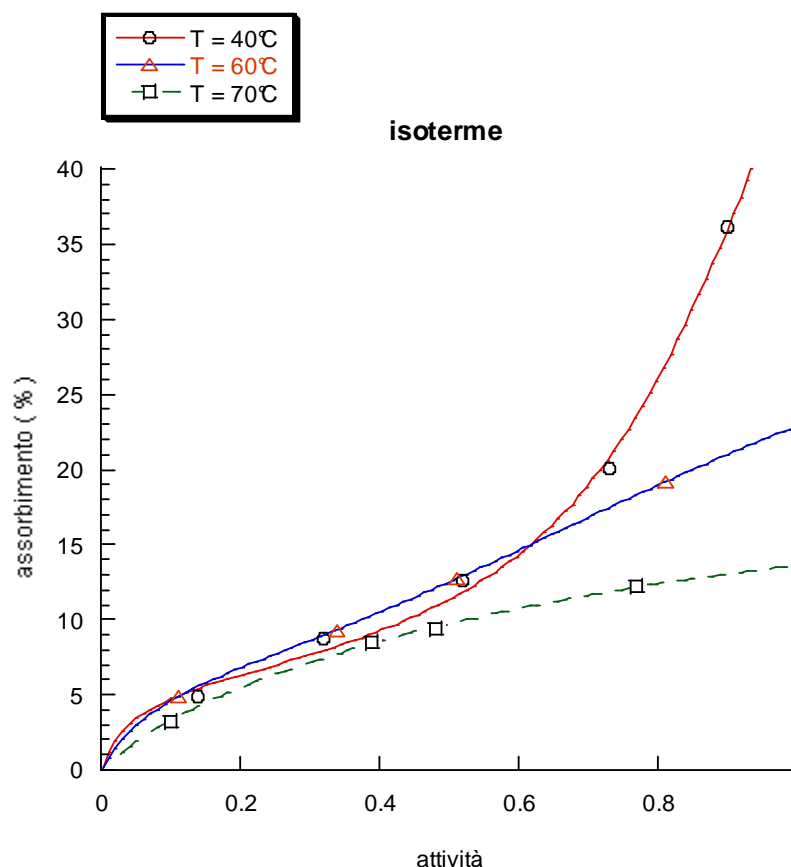


Fig. 15

La curva a 40°C mostra il tipico andamento dell'assorbimento di ionomeri, in cui fra l'altro si evidenzia un maggiore assorbimento soprattutto ad alte attività rispetto al campione sPS62. Si osservi inoltre che le tre isoterme sono ancora una volta efficacemente fittate dal modello di *BET* generalizzato. A basse attività ( $a < 0.6$ ) si evidenzia un comportamento non molto dissimile da sPS62 con comportamento leggermente esotermico interpretabile con i modelli di assorbimento in microvuoti in maniera analoga a quanto fatto per il precedente campione. Si osserva tuttavia una significativa differenza ad alte attività in quanto le isoterme a 60 e 70°C mostrano l'assenza di un evidente effetto di plasticizzazione con andamento decrescente dell'assorbimento con la temperatura. Si può ipotizzare che ad alte temperature, in un campione

maggiormente sulfonato si verifichi un riarrangiamento dei gruppi ionici che determina una progressiva distruzione delle organizzazioni in forma clatrata in cui tali gruppi erano presenti come mostrano le *DSC* riportate nel capitolo 4. Tale processo determinato dall'attivazione termica è favorito dall'azione plasticizzante del penetrante e pertanto si manifesta ad attività elevate. Probabilmente il minor grado di sulfonazione del sPS62 determina una minore densità di cluster (come conferma il minor livello di assorbimento di tale campione a basse attività) che rende meno sensibile il sistema a tale effetto. Un'altra interpretazione suggerita in letteratura è legata alla possibilità che a temperature dell'ordine di 70-80°C si possono verificare reazioni di condensazione intra e intermolecolare tra i gruppi  $SO_3H$  con formazione di ponti di zolfo ed espulsione di acido solfonico. Quest'effetto di reticolazione, che impedirebbe lo swelling ad alte attività, diviene statisticamente significativo quando il livello di sulfonazione è sufficientemente elevato ed è questo il motivo per cui tale effetto non si manifesta nel campione sPS62.

Nella figura seguente è riportato per il campione sPS77 l'andamento della conducibilità protonica al variare della temperatura in condizioni di attività unitaria da vapore. La curva mostra che la conducibilità aumenta con l'attivazione termica in quanto è connessa alla mobilità, tuttavia tende a raggiungere un plateau per effetto del diminuire dell'assorbimento con la temperatura come mostrano le isoterme riportate sopra. Nel Nafion tale effetto determina, come è noto dalla letteratura, la presenza di un minimo risalendo poi intorno agli 80°C ad una conducibilità di circa 60 mS/cm al 100% da vapore.

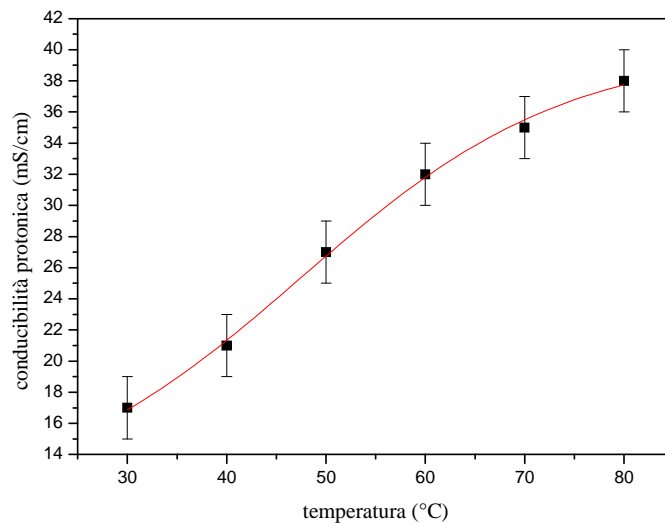


Fig. 16

Analogamente a quanto fatto per la membrana sPS 62, riportiamo di seguito i risultati della prova di crossover a temperatura ambiente. Dal fitting dei dati di concentrazione a valle della membrana contro il tempo si è ottenuto una permeabilità pari a  $1.12 \cdot 10^{-6}$  moli cm/s, come si vede dalla Fig.17.

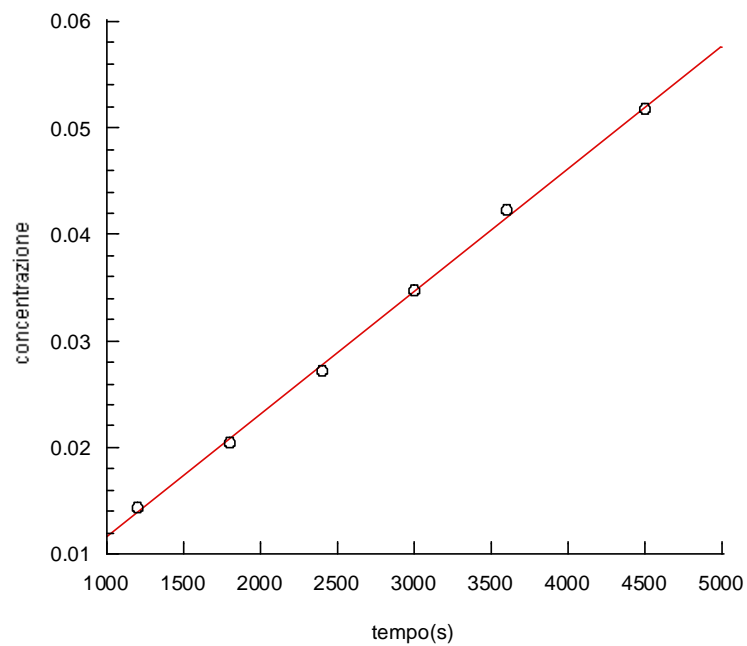


Fig. 17

Nella tabella sottostante si riportano i valori di permeabilità e di conducibilità del campione sPS 77 paragonati a quelli relativi al Nafion a temperatura ambiente e in condizioni di attività unitaria da vapore:

<b>Campione</b>	<b>Permeabilità (moli cm/s)*10<sup>6</sup></b>	<b>Conducibilità (mS/cm)</b>
Nafion	3.00	60
sPS 77	1.12	17

Tabella 12

Si evince che il gap dalla conducibilità del Nafion è stato ridotto, ma tale risultato si è avuto a scapito della permeabilità che ora è dello stesso ordine di grandezza del Nafion, anche se minore in valore, e non più di un ordine di grandezza inferiore come nel caso del sPS62.

## 6.2 Caratterizzazione di membrane in Nafion-silice da recast

Nelle tabelle che seguono sono riportati i dati di assorbimento e diffusività alle varie temperature e attività di prova per il campione di Nafion-silice da recast analizzato in questo paragrafo. Si tratta del Naf 10 35/65 dove 10 sta per la percentuale di silice teorica e 35/65 è il rapporto Mercato-Teos . Sono anche riportati alcuni dati relativi all'assorbimento di acqua liquida che mostrano un classico effetto di discontinuità rispetto all'assorbimento da vapore da addebitarsi ad effetti di capillarità discussi nel capitolo 3. Il campione suddetto è stato scelto perché da analisi morfologiche, termogravimetriche per la rilevazione del contenuto effettivo di silice e da misure di conducibilità in condizione di liquido saturo sembra essere tra i più

interessanti. Anche se le suddette analisi termogravimetriche mostrano la difficoltà di inserimento di silice e di mantenimento nel processo di sintesi e nel tempo dando un valore effettivo di silice intorno al 2%.

<b>Attività di prova</b>	<b>Assorbimento ( % )</b>	<b>Diffusività (<math>10^8 \text{ cm}^2/\text{s}</math>)</b>
<b>0.14</b>	0.32	2.52
<b>0.33</b>	1.69	3.8
<b>0.58</b>	3.50	14.52
<b>0.73</b>	5.00	30.16
<b>0.89</b>	8.23	22.8
<b>1 (acqua liquida)</b>	31	-

Tabella 13. Naf 1035/65; T = 40°C

<b>Attività di prova</b>	<b>Assorbimento ( % )</b>	<b>Diffusività (<math>10^8 \text{ cm}^2/\text{s}</math>)</b>
<b>0.13</b>	0.76	4.16
<b>0.32</b>	1.89	17.32
<b>0.52</b>	3.07	78.4
<b>0.69</b>	4.76	69.2

Tabella 14. Naf 1035/65; T = 60°C

<b>Attività di prova</b>	<b>Assorbimento ( % )</b>	<b>Diffusività (<math>10^8 \text{ cm}^2/\text{s}</math>)</b>
<b>0.10</b>	0.69	5.72
<b>0.34</b>	2.23	29.2
<b>0.57</b>	3.69	114.8
<b>0.61</b>	3.89	113.2
<b>0.70</b>	4.98	
<b>1 (acqua liquida)</b>	30	

Tabella 15. Naf 1035/65; T = 70°C

Si evidenzia innanzitutto l'aumento della diffusività con la temperatura. Inoltre si riscontra il classico andamento con un massimo della curva  $D$ - $c$ . Una giustificazione teorica di tale andamento può essere fornita sia nel caso di polimeri vetrosi, come presumibilmente risulta essere il polistirene sulfonato, sia nel caso di polimeri gommosi come il campione Nafion-silice ed il polistirene sulfonato in condizioni spinte di plasticizzazione ricorrendo alla teoria del volume libero riportata in appendice V. Si ricordi comunque che un andamento con un massimo della  $D$  con la concentrazione è tipico di sistemi in cui si ha formazione di cluster, in quanto per motivi di interazione energetica in tal caso a muoversi non è più la singola molecola di penetrante ma gruppi associati con incremento dell'ingombro sterico.

L'analisi delle diffusività ha mostrato quindi un tipico andamento fickiano non ideale con  $D$  funzione di  $c$ . In particolare come è noto dall'analisi dei fenomeni diffusivi fatta da Crank, operando una prova differenziale di assorbimento e di desorbimento relativa allo stesso intervallo di attività, quando in detto intervallo la diffusività cresce con  $c$ , la curva di assorbimento giace al di sopra di quella del desorbimento se il materiale è fickiano non ideale, mentre se  $D$  decresce con  $c$ , accade il contrario. In corrispondenza di comportamenti non fickiani le curve invece si intersecano[2] (ovviamente per fickiani ideali le due curve coincidono).

In Fig. 18 è riportato l'andamento del desorbimento tra attività 0.9-0.7 e dell'assorbimento tra 0.7-0.9 ed alla temperatura di 40°C. Poichè, come si vede dalla corrispondente tabella, in questo intervallo di attività  $D$  decresce con  $c$ , la curva del desorbimento giace coerentemente al di sopra di quella dell'assorbimento.

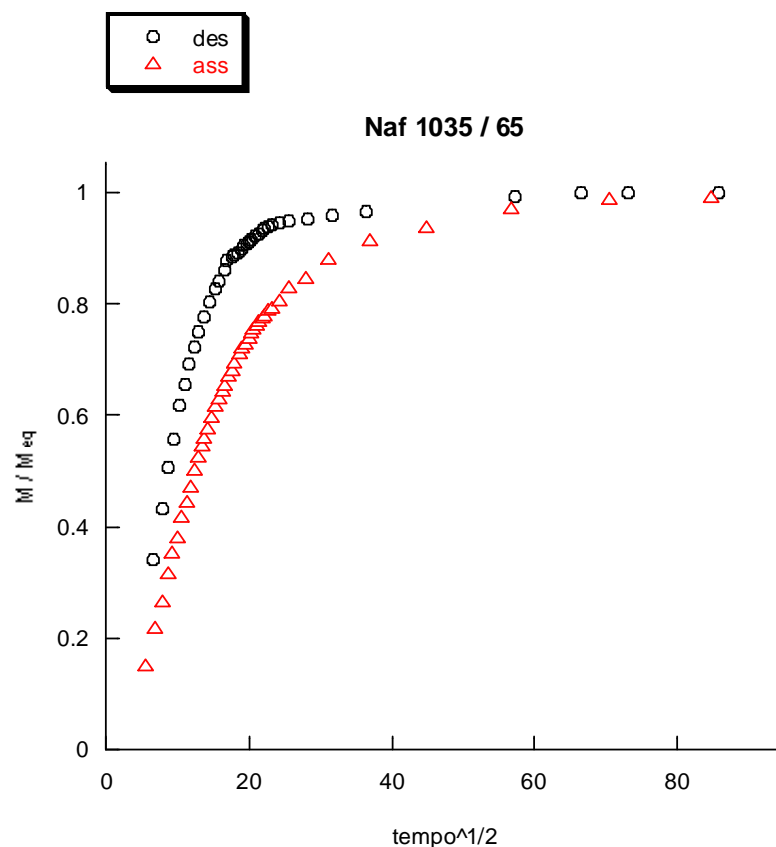


Fig. 18

Sono riportati di seguito alcune curve relative ai transitori di assorbimento. In particolare la curva relativa a temperatura ed attività più basse mostra un andamento tipico di sistemi in cui il processo di diffusione avviene su una scala di tempo più rapida di quella necessaria al polimero per raggiungere una configurazione di equilibrio. Questo comporta un andamento a sigmoide che è stato discusso nel capitolo 2. Tale effetto tende a scomparire all'aumentare dell'attività e/o della temperatura in quanto si favorisce la cinetica di riassetamento del polimero.



**T = 40°C; a = 0.1**

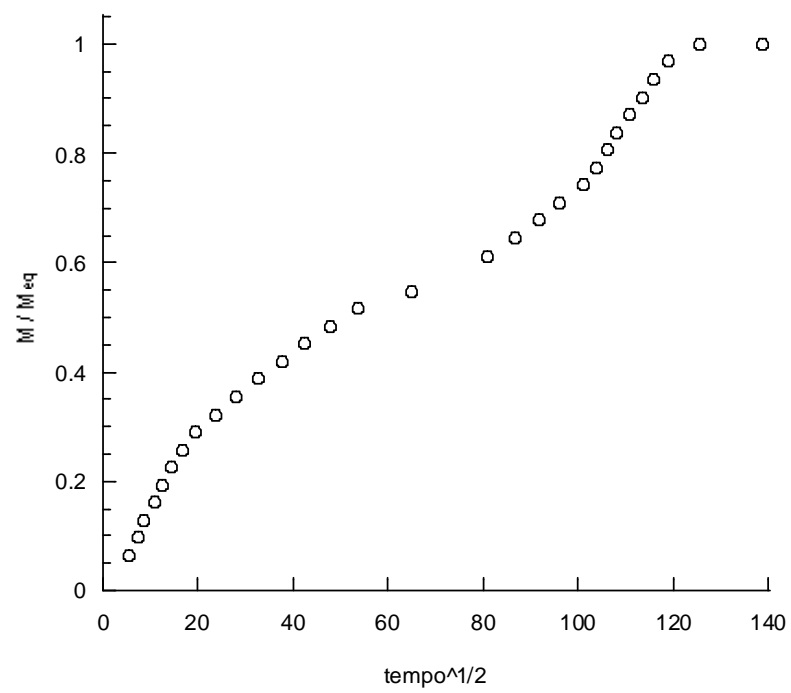


Fig. 19

**T = 40°C; a = 0.3**

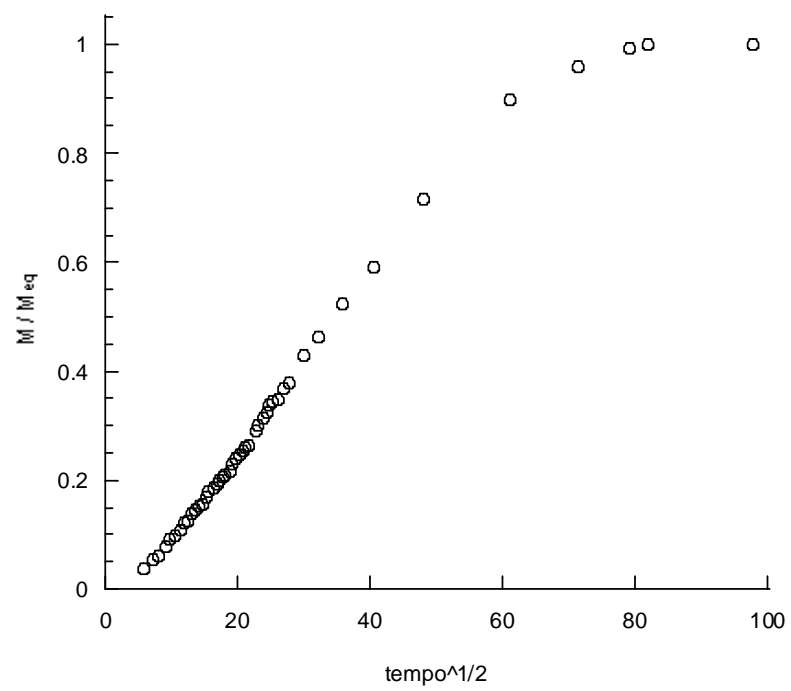


Fig. 20

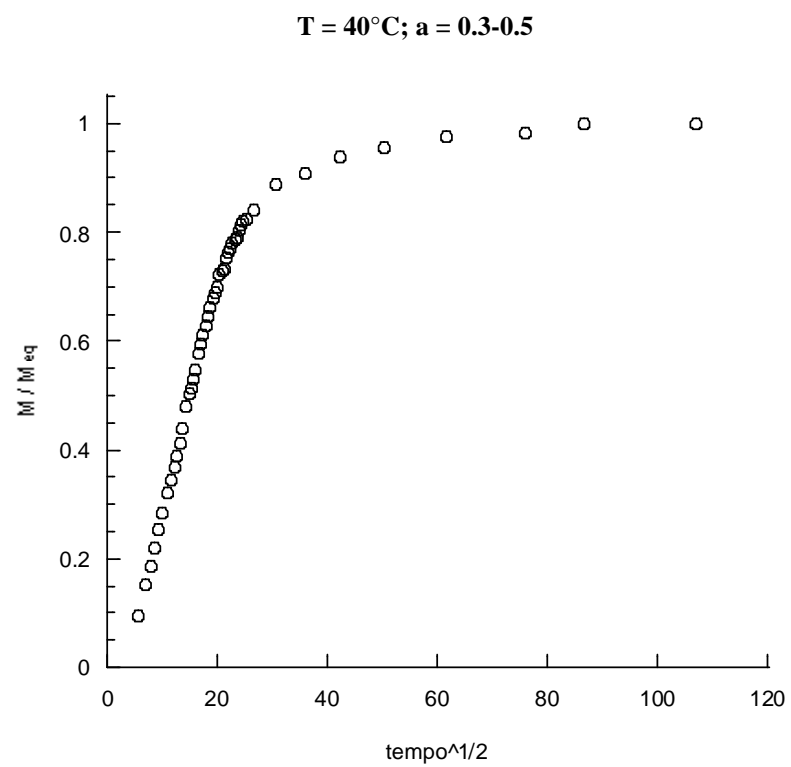


Fig. 21

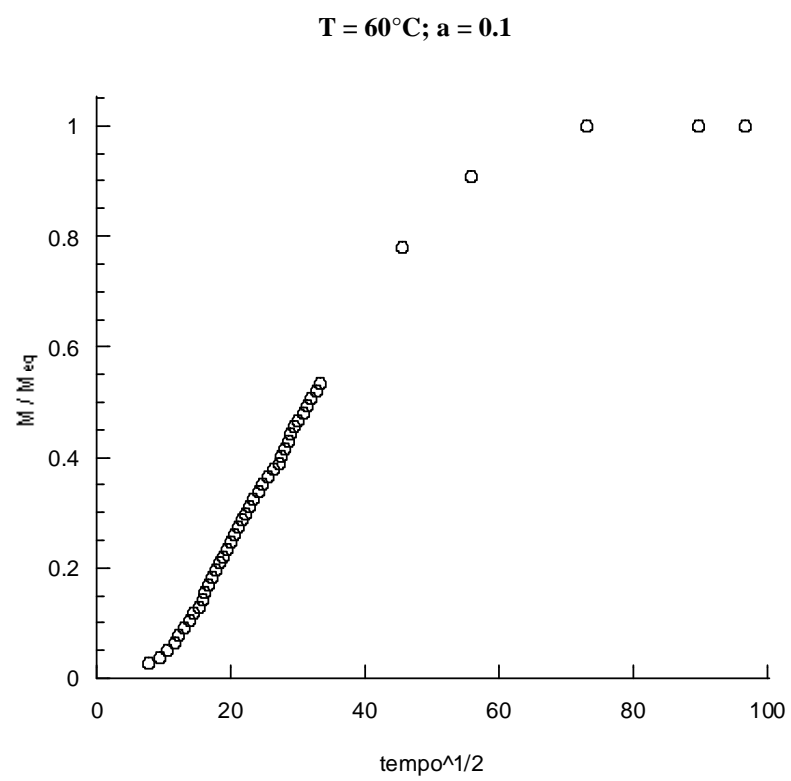


Fig 22

**T = 60°C; a = 0.1-0.3**

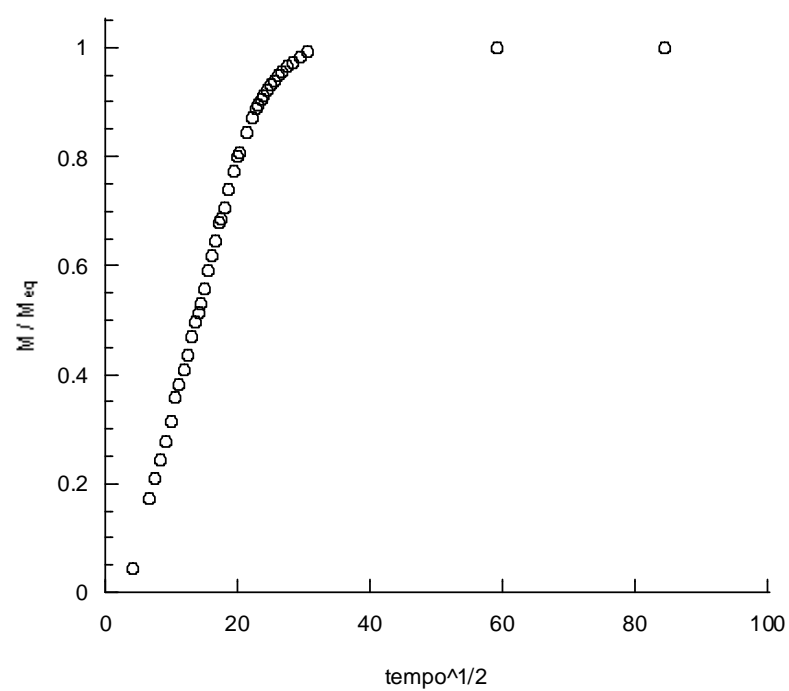


Fig. 23

**T = 70°C; a = 0.1-0.3**

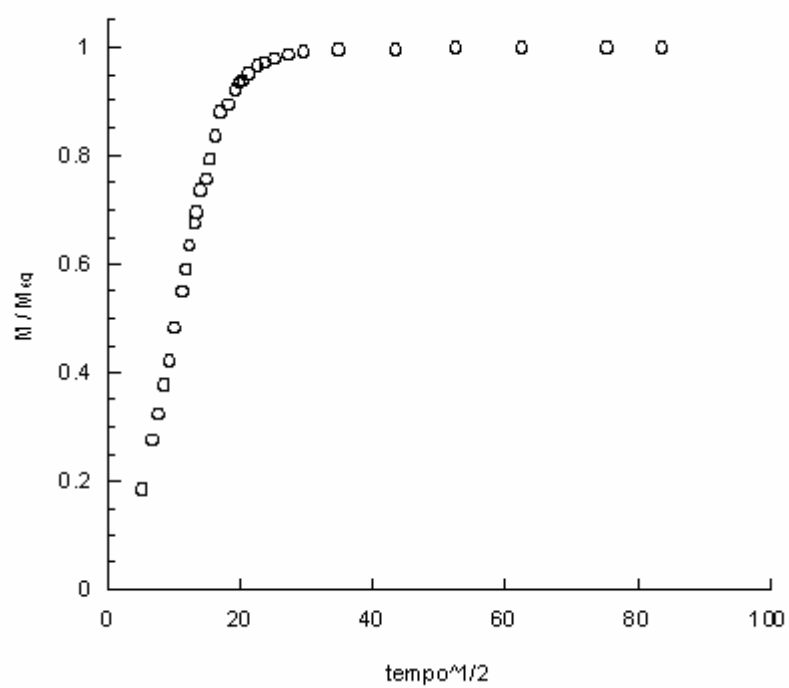


Fig. 24

Analogamente a quanto fatto per i campioni sPS, viene di seguito mostrato l'effetto che la temperatura ha sulla cinetica dell'assorbimento per una data attività: nella figura la pendenza maggiore della curva a 70°C è dovuta all'aumento della diffusività con la temperatura.

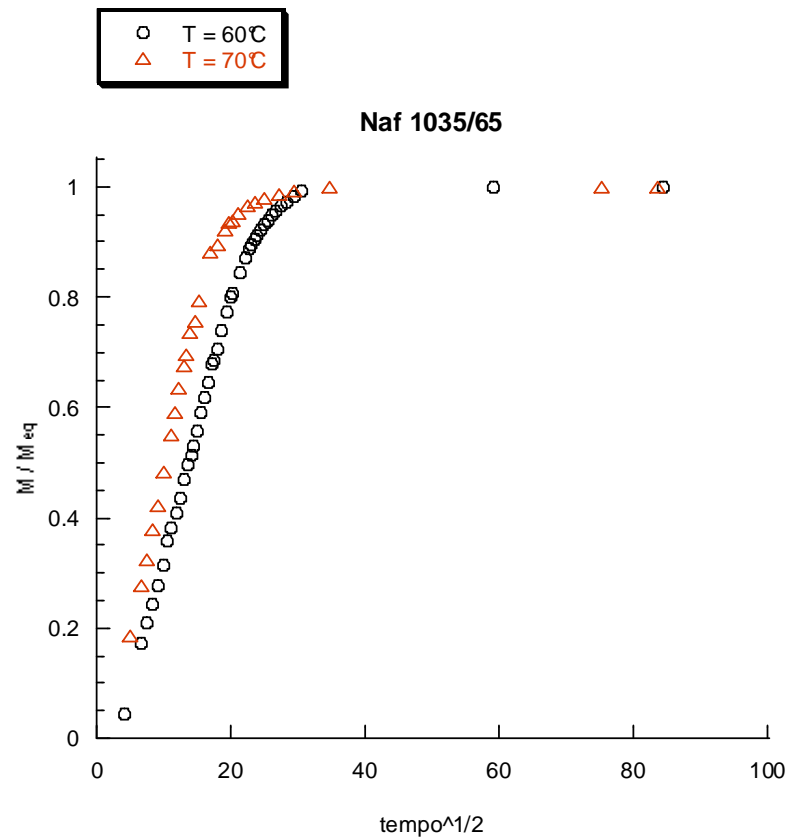


Fig. 25

Mostriamo ora le isoterme di assorbimento relative al campione di Nafion con silice modificata organicamente. Il fitting è stato eseguito utilizzando un modello di adsorbimento multilayer del tipo BET.

In Fig. 26 si riporta in un unico diagramma le isoterme alle varie temperature di prova:

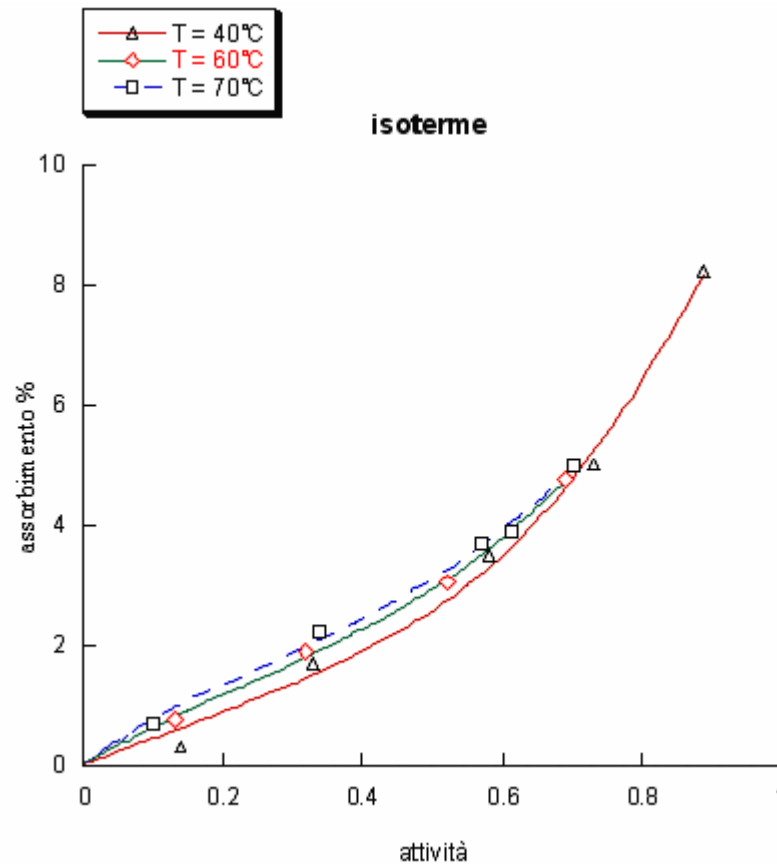


Fig. 45

L'analisi delle isoterme mostra che per  $a < 0.2$  si ha un maggior assorbimento al crescere della temperatura. E' presumibile che a basse attività, quando l'assorbimento è piccolo, l'attivazione termica facilita l'organizzazione degli ioni nei cluster che tendono a respingersi, per cui l'isoterma a  $70^{\circ}\text{C}$  si trova al di sopra di quella a  $60^{\circ}\text{C}$  e quindi di quella a  $40^{\circ}\text{C}$ . Tale effetto, nell'intervallo di temperature che va da  $a = 0.2$  ad  $a = 0.6$ , viene controbilanciato dall'esotermicità dell'assorbimento nei cluster e quindi le

isoterme si mantengono pressochè parallele fra di loro perchè la crescita nell'assorbimento è paragonabile tra le varie isoterme e l'iniziale gap si mantiene costante fino ad  $a = 0.6$ . Infine per alte attività, si ha che il gap diminuisce fino ad annullarsi perchè anche a temperature minori si ha lo swelling dei cluster per via delle grandi quantità di acqua assorbite.

La tabella sottostante riporta i valori di conducibilità e di assorbimento a vari livelli di attività e temperatura per il campione in esame:

Temperatura (°C)	RH %	Assorbimento %	Conducibilità (mS/cm)
40	84.5	7.3	10.94
50	51.4	2.9	0.78
50	74.8	5.5	4.58
50	95.5	10.5	15.95
60	73.5	5.3	6.48
60	92.4	9.2	19.23
70	72.5	5.1	8.3
70	87.8	8.0	15.95
T ambiente	100 (da liquido)	32	48

Tabella 16

I valori di assorbimento da vapore sono stati ottenuti utilizzando l'equazione di *BET* impiegata per il fitting dei dati di assorbimento. I dati di attività sono espressi in termini di umidità relativa (RH %). Si può innanzitutto notare che a parità di assorbimento la conducibilità ovviamente aumenta con la temperatura; inoltre ad ogni temperatura si riscontra un aumento della conducibilità con il valore dell'assorbimento ed in particolare la relazione che lega la conducibilità all'assorbimento può essere interpretata con un classico modello di tipo percolativo, come quello di Bruggemann descritto nel capitolo 3. Tali modelli prevedono una dipendenza con legge di potenza dalla frazione

volumetrica di acqua assorbita che giustifica nella tabella i forti incrementi di conducibilità riscontrati a 50, 60 e 70°C nel passare da assorbimenti dell'ordine del 5% a valori dell'ordine del 9%. Si osservi inoltre come a 50°C nel passare dall'assorbimento del 5.5% al 2.9% si ha una drastica caduta della conducibilità che conferma la presenza di una soglia percolativa. Infine in presenza di assorbimento da acqua liquida si può notare un valore di conducibilità molto più alto, tale da giustificare un possibile impiego nelle celle a metanolo diretto.

L'effetto della temperatura e/o dell'assorbimento sulla conducibilità che si rileva dalla tabella può essere interpretato sulla base di quanto espresso nel capitolo 3 in cui la diffusività effettiva è il prodotto di un termine geometrico (tortuosità) e di un termine diffusivo di bulk.

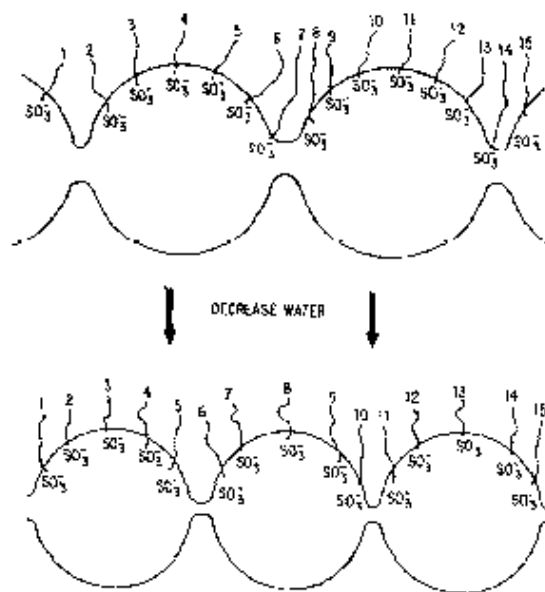


Fig. 27

In particolare, come si vede dalla Fig.27, l'incremento di acqua assorbita agisce soprattutto sul fattore geometrico incrementando la larghezza dei canali che collegano i cluster e che fungono da fattore limitante per la conducibilità protonica. La temperatura influenza la mobilità intrinseca (di bulk) del protone e presumibilmente a parità di assorbimento può favorire il processo di swelling.

In Fig. 28 è riportato l'andamento della percentuale di acqua assorbita in funzione del contenuto teorico di silice parametrizzato in funzione del tempo di preidrolisi e del carattere di idrofilicità della silice di cui si è discusso nel capitolo 4.

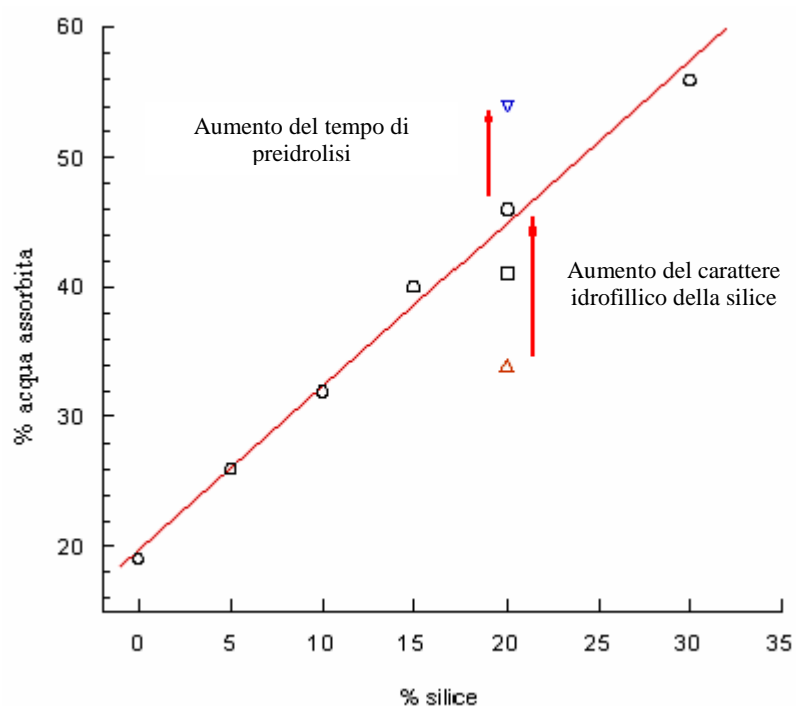


Fig. 28

E' possibile notare che all'aumentare della percentuale di silice si ha un aumento della quantità d'acqua assorbita. Inoltre si può osservare l'entità



dello slittamento verso l'alto di tale curva all'aumentare del carattere idrofilico della silice stessa. Un analogo shift verso l'alto lo si ha in corrispondenza di un aumento del tempo di preidrolisi; si ricordi infatti che aumentando il tempo di preidrolisi, la silice è più resistente al processo di ossidazione e la struttura risulta più compatta contenendo una maggior frazione della silice teorica.

Un discorso analogo può essere fatto per la conducibilità in funzione della silice teorica parametrizzata con il tempo di preidrolisi, come si vede nella figura sottostante:

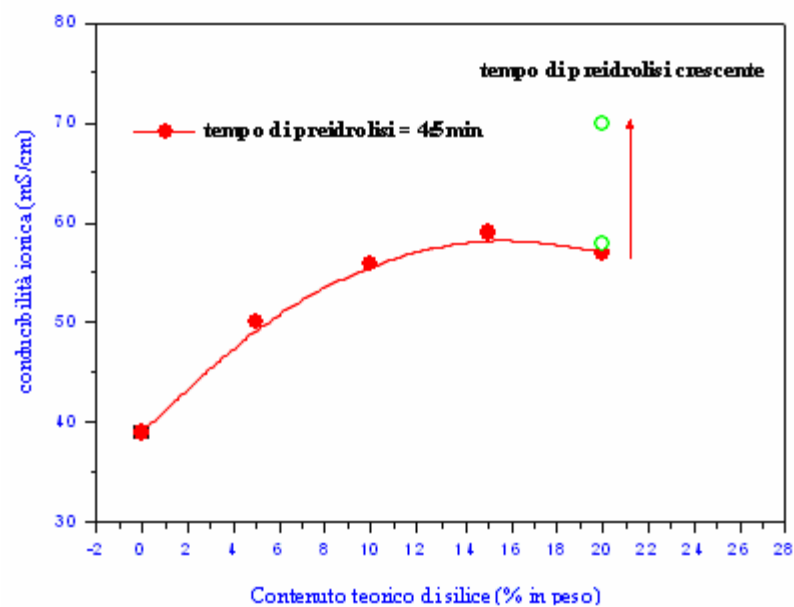


Fig 29

Nella figura seguente è riportato l'effetto dell'introduzione della silice all'interno del Nafion da recast sulla permeabilità al metanolo.

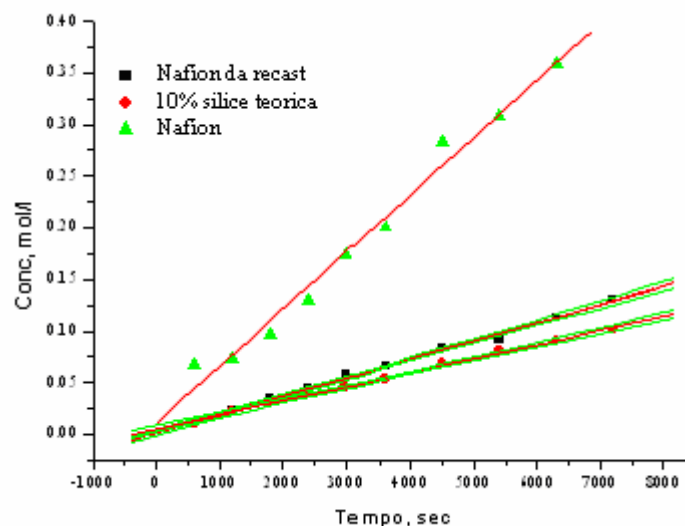


Fig. 30

Si riscontra un abbassamento della permeabilità dell'ordine del 20%, dovuto alla maggiore tortuosità indotta dalla silice. Ricordando che la permeabilità è il prodotto della diffusività per la solubilità, si evince dunque che l'effetto fondamentale dell'introduzione della silice risiede nella diminuzione di  $D$  piuttosto che nell'aumento di  $S$ . Si noti anche che il valore della permeabilità del Nafion tipicamente utilizzato nelle fuel cell è di un ordine di grandezza maggiore rispetto a quello da recast come si vede dalla Tabella 17. In quest'ultimo infatti si ha una minore organizzazione dei cluster a cui è associato ovviamente anche una minore conducibilità che passa da 78 a 50 mS/cm in acqua liquida a temperatura ambiente.

Campione	Permeabilità (moli cm/s)* $10^6$
Nafion	3.00
Nafion da recast	0.392
10% silice teorica	0.317

Tabella 17

Nella tabella seguente è riportato il confronto fra i dati di conducibilità di letteratura e quelli del Nafion-silice utilizzato in questo lavoro di tesi. Si può notare come il Nafion presenti mediamente valori più elevati e una soglia di percolazione più bassa. A temperatura ambiente e in condizioni di membrana bagnata per via della riduzione della diffusività ottenuta con l'introduzione della silice, la conducibilità diminuisce di un fattore pari circa a 1.5 (mantenendosi molto vicino al corrispondente valore mostrato dal Nafion da recast), mentre il crossover si riduce di un ordine di grandezza (e del 20% rispetto al Nafion da recast): questo fa pensare ad un proficuo impiego del Nafion-silice nelle celle a metanolo diretto.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>RH %</b>	<b>Conducibilità del Nafion (mS/cm)</b>	<b>Conducibilità 10% silice teorica (mS/cm)</b>
40	84.5	20	10.94
50	51.4	10	0.78
50	74.8	15	4.58
50	95.5	50	15.95
60	73.5	37	6.48
60	92.4	40	19.23
70	72.5	20	8.3
70	87.8	45	15.95
T ambiente	100 (da liquido)	78	48

Tabella 18

### 6.3 SpS e Nafion-silice da recast : sintesi dei risultati

Il parametro fondamentale per le celle ad idrogeno è dato dalla conducibilità a basse attività, in quanto la condizione operativa della cella è associata ad una alimentazione con idrogeno umidificato all'anodo.

La tabella seguente si riferisce ai dati di conducibilità protonica ad attività unitaria in fase vapore e conferma, congiuntamente alle isoterme illustrate nel capitolo 6, il maggior grado di sulfonazione del campione sPS 77.

Temperatura (°C)	Conducibilità del sPS 77 (mS/cm)	Conducibilità del sPS 62 (mS/cm)
30	17	6.00
40	21	9.5
50	27	9.8
60	32	10.4
70	35	-
80	38	-

Tabella 19

In Tabella 20 sono riportati alcuni valori della conducibilità della membrana Nafion-silice da recast a varie temperature ed umidità raffrontati ai corrispondenti valori del Nafion. Dal confronto delle due tabelle e tenendo conto degli andamenti delle isoterme si può dedurre come il campione sPS 77 presenti conducibilità migliori o quantomeno confrontabili con il Nafion-silice da recast in corrispondenza di attività elevate. Si può vedere inoltre come il valore di conducibilità del sPS 62 risulti a 30°C sensibilmente minore dei valori tipici del Nafion non incrementandosi, fra l'altro, in maniera significativa in corrispondenza delle tipiche temperature di esercizio (tali valori si mantengono sempre pari a circa un terzo di quelli del campione sPS 77)

Temperatura (°C)	RH % Nafion	Conducibilità del Nafion (mS/cm)	Conducibilità del Nafion-silice da recast (mS/cm)
40	84.5	20	10.94
40	50.2	7	-
50	95.5	50	15.95
50	74.8	15	4.58
50	51.4	10	0.78
60	92.4	40	19.23
60	73.5	37	6.48
60	50.0	9	-
70	87.8	45	15.95
70	72.5	20	8.3
70	50.1	10	-

Tabella 20

Questo fa presupporre che tale comportamento si manifesti anche per attività minori di uno e suggerisce che il campione sPS 62 non sia idoneo per tale applicazione.

I valori del sPS 77 ad attività unitaria da vapore aumentano con la temperatura in un range che va da 17 a 38 mS/cm passando da temperatura ambiente ad 80°C. I valori del Nafion in suddetto intervallo variano da 60 a 80 mS/cm. Il che potrebbe fare ipotizzare, congiuntamente a considerazioni economiche, un suo utilizzo per applicazioni di potenza non molto elevata in sostituzione del Nafion nelle celle ad idrogeno. A rigore le reali condizioni operative della cella corrispondono ad attività più basse di quelle unitarie; in questo senso un confronto maggiormente significativo andrebbe fatto tra le conducibilità in range di attività 0.4-1. Purtroppo il sistema di misura della conducibilità da noi adottato non consente al momento misure riproducibili sulle membrane sPS a basse attività, in quanto risultano eccessivamente fragili nei cicli di vuoto indispensabili per raggiungere le attività desiderate in un sistema batch (il prossimo passo sarà quello di sviluppare un sistema in flusso).

Al momento possibili deduzioni possono essere fatte considerando la relazione che lega la conducibilità al grado di assorbimento al variare dell'attività. In questo senso alle temperature operative di 60-70°C è interessante osservare come i valori dell'assorbimento del sPS 77 non varino sensibilmente con le attività tra 0.5 e 1 a differenza del Nafion. A conferma di ciò si veda la Tabella 3 dove si può notare che la conducibilità del Nafion a temperatura di 50°C scende da un valore di 50 mS/cm in corrispondenza di un'umidità del 95.5% ad un valore di 10 mS/cm per valori dell'umidità pari al 51.4% (ovvero prossimi alle condizioni operative) ed un discorso analogo vale per temperature di 60 e di 70°C. Ha quindi senso confrontare i valori di conducibilità di queste due membrane alle stesse temperature, sebbene le attività non siano corrispondenti, come fatto nella suddetta tabella

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>RH % Nafion</b>	<b>Conducibilità del Nafion (mS/cm)</b>	<b>Conducibilità sPS 77 (mS/cm) vapore saturo</b>
40	84.5	20	21
40	50.2	7	-
50	95.5	50	27
50	74.8	15	-
50	51.4	10	-
60	92.4	40	32
60	73.5	37	-
60	50.0	9	-
70	87.8	45	35
70	72.5	20	-
70	50.1	10	-

Tabella 21

Come si può notare a 40°C e ad attività elevate le conducibilità delle due membrane sono paragonabili, ma come detto è a temperature maggiori che ci aspettiamo che il valore della conducibilità del campione sPS 77 presenti una diminuzione minore della caduta che si osserva per il Nafion. Infatti aumentando la temperatura, e avvicinandosi alle condizioni operative, per il

Nafion si osserva che a 50°C la conducibilità passa da 50 a 10 mS/cm; a 60°C scende da 40 a 9 mS/cm e a 70°C scende ancora molto passando da 45 a 10 mS/cm.

Ritornando alla Tabella 2 si può notare che il Nafion presenti mediamente valori più elevati di conducibilità e una soglia di percolazione più bassa rispetto alla membrana Nafion-silice da recast . Per cui essendo la conducibilità a basse attività il parametro fondamentale per una cella ad idrogeno, la membrana Nafion-silice da recast non è idonea per questa applicazione considerando anche i costi non sufficientemente inferiori. Si è tuttavia osservato in letteratura come valori non elevati di conducibilità sono riscontrati in membrane di Nafion da recast con o senza silice, imputabili alla ridotta formazione di cluster, come si è visto da analisi morfologiche. Per questo motivo si è dunque pensato di introdurre la silice direttamente nelle membrane di Nafion commerciale che presentano strutture di cluster ben definite.

Per quanto riguarda invece l'utilizzo in una DMFC è opportuno ricercare un giusto compromesso tra la conducibilità e la permeabilità al metanolo nelle condizioni operative della cella. A tal proposito in Tabella 4 sono riportati i valori di questi due parametri per le tre membrane caratterizzate, usando come raffronto sia il Nafion commerciale che quello da recast:

	<b>Nafion</b>	<b>Nafion da recast</b>	<b>Nafion-silice da recast</b>	<b>sPS 77</b>	<b>sPS 62</b>
<b>Permeabilità (moli cm/s)*10<sup>6</sup></b>	3.00	0.392	0.317	1.12	0.155
<b>Conducibilità (mS/cm)</b>	78	40	48	51	18

Tabella 22

Il campione sPS 62 presenta una permeabilità di un ordine di grandezza più bassa del sPS 77 a fronte di una conducibilità ridotta di un terzo. Si osserva anche come il Nafion da recast riduce sensibilmente il crossover senza abbassare eccessivamente la conducibilità. Questo è un dato che merita successivi approfondimenti, in ogni caso si è potuto appurare come il Nafion da recast non presenta una sufficiente stabilità chimica per cui non sarà considerato nei successivi confronti. L'introduzione della silice migliora di un 20% il crossover per effetto di una maggiore tortuosità, non incidendo in maniera significativa sulla conducibilità che anzi migliora grazie alla maggiore sulfonazione. Tuttavia per quest'ultimo campione è allo studio l'ottimizzazione dei parametri di processo descritti nel capitolo 4 (tempo di preidrolisi, grado di idrofilicità della silice, etc.) al fine di migliorarne fra l'altro la stabilità chimica a tempi lunghi. E' interessante osservare come il campione sPS 77 presenti una conducibilità non molto inferiore a quella del Nafion e confrontabile con quella del Nafion-silice da recast ; la permeabilità invece è un terzo di quella del Nafion e tre volte quella del Nafion-silice da recast . Pertanto sPS 77 sembrerebbe preferibile al Nafion per una DMFC; a maggior ragione sembrerebbe adatto il Nafion silice da recast, il che suggerisce l'opportunità di proseguire su questa strada al fine di migliorarne la stabilità chimica. Si ricordi tuttavia che i campioni in sPS presentino costi sensibilmente inferiori a quelli a base di Nafion. L'sPS 62 presenta conducibilità di un terzo del Nafion silice e dell'sPS 77 ed un crossover pari ad un decimo del sPS 77, pertanto in applicazioni in cui il crossover possa risultare il fattore decisivo per il funzionamento del sistema risulta la scelta migliore. Se invece il parametro di riferimento risultasse essere la conducibilità, in alternativa al Nafion che risulta ancora il migliore, si può considerare l'Sps77 tra le membrane analizzate.



Le membrane SpS hanno mostrato in questa fase di caratterizzazione una buona resistenza chimica. Tuttavia questa fa riferimento a misure di conducibilità protonica non eseguite inserendo la membrana in cella a tempi lunghi. Numerose osservazioni sperimentali sembrano evidenziare la facile tendenza all'ossidazione in cella di SpS. Pertanto i risultati qui sintetizzati fanno riferimento a risultati parziali e vanno considerati solo come termini di confronto relativi. Analogamente i risultati sul Nafion silice da recast fanno riferimento ad uno dei campioni migliori testato a tempi brevi.

#### **6.4 Caratterizzazione di membrane in Nafion-silice da membrana**

Vengono di seguito riportate le isoterme relative all'assorbimento di 2 campioni tra i maggiormente significativi di questa tipologia di membrana. Si tratta in particolare di Gly 5min 35/65 e di Gly 5min 65/35. La scelta dello stesso solvente (glycol) per swellare la membrana e dello stesso tempo di contatto con la soluzione precursore, ma con un diverso rapporto Mercato-TEOS consente di evidenziare gli effetti derivanti dalla diversa natura dei due precursori della silice considerata. Si rimanda comunque al paragrafo 4.4.2 per ulteriori chiarimenti. I due campioni sono stati ovviamente raffrontati con un campione di Nafion membrana tal quale in modo da evidenziare gli effetti della silice.

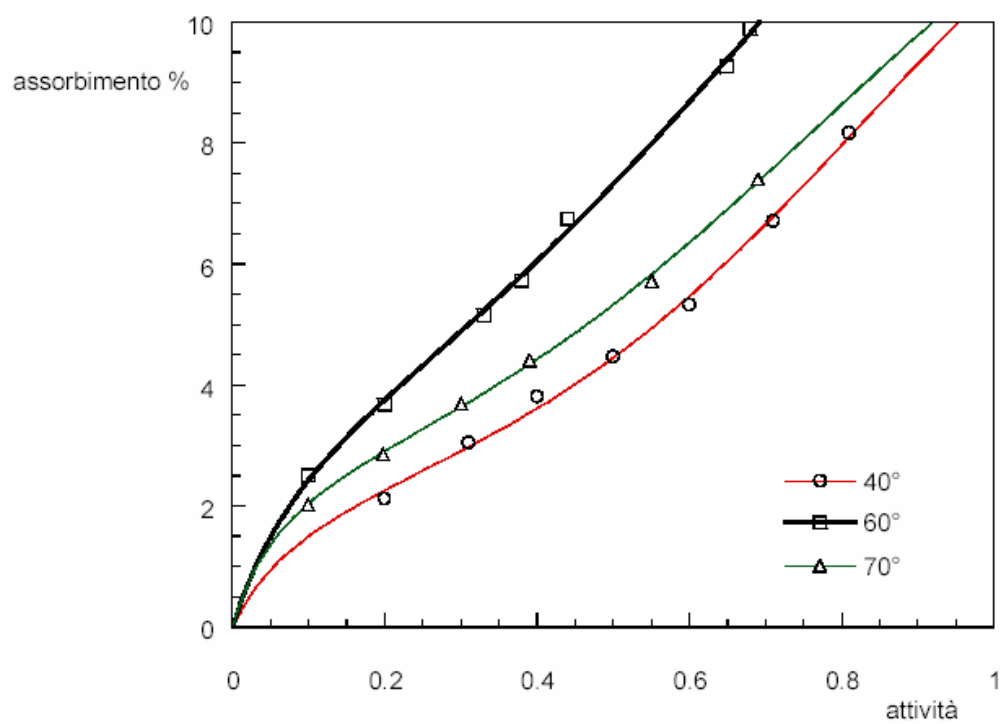


Fig. 31. Isotherme di assorbimento di Gly 5min M/T 65/35

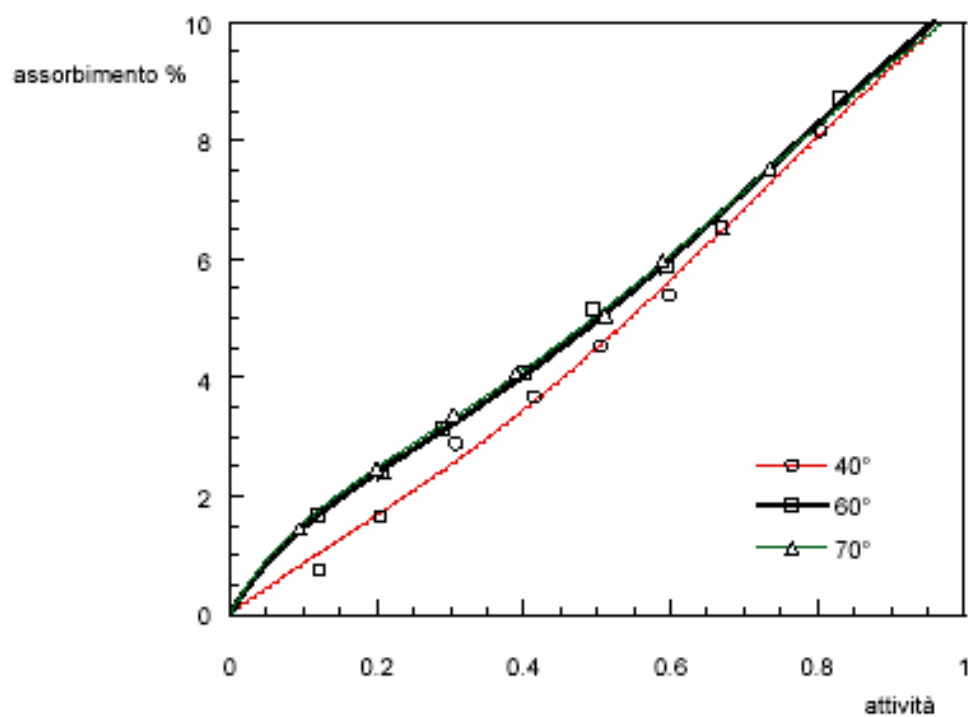


Fig. 32. Isotherme di assorbimento Nafion

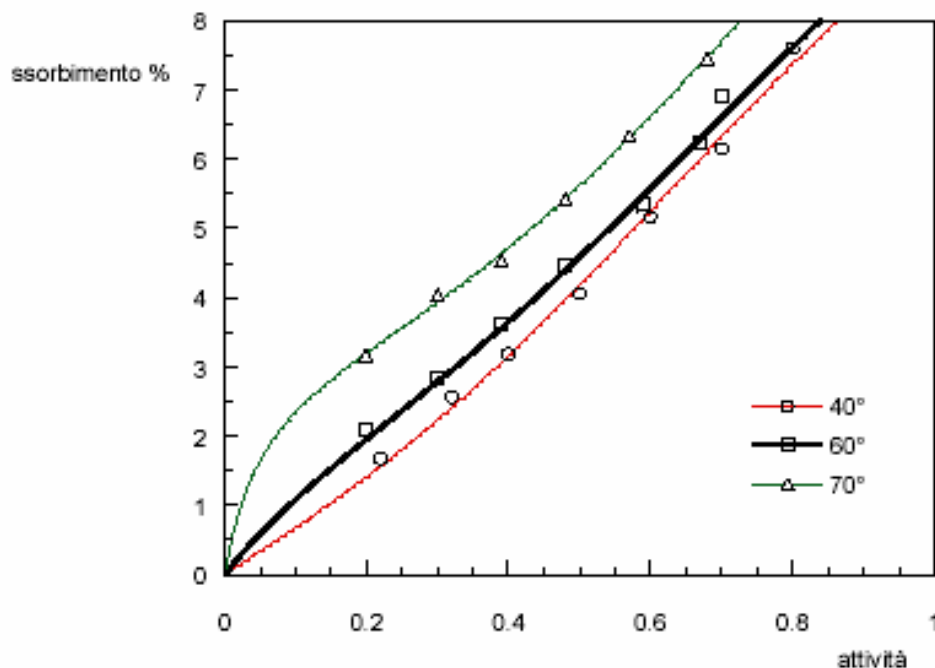


Fig. 33. Isotherme di assorbimento Gly 5min M/T 35/65

Il fitting è stato eseguito ancora una volta utilizzando un modello di adsorbimento multilayer del tipo BET, che consente di descrivere un processo di interazione polimero-adsorbito (primo strato) e condensazione di strati successivi ( clustering ) a cui è associato il tipico andamento sigmoidale con concavità finale rivolta verso l'alto tipica di sistemi plasticizzati o con clusterig. L'assorbimento di acqua in sistemi polimerici in cui si ha la formazione di clusters ionici è esotermico . Infatti all' interno dei clusters si ha la formazione di un primo strato di forte interazione specifica adsorbente adsorbito di natura esotermica a cui segue il processo di condensazione di strati successivi di penetrante anch'esso esotermico. Sulla base esclusivamente di queste considerazioni ci attenderemmo un trend decrescente con la temperatura. Tuttavia bisogna considerare come

l'attivazione termica aumenti la mobilità del sistema polimerico organo inorganico consentendo allo stesso in corrispondenza dei diversi quantitativi di acqua assorbita di organizzare la struttura in modo tale da cercare di minimizzare l'energia complessiva (contributo elastico derivante dalla deformazione del polimero e interazioni specifiche) del sistema [1]. Al seguito di questi due effetti contrapposti l'andamento con la temperatura dell'isoterma di assorbimento può presentare un massimo in corrispondenza di una temperatura intermedia. Nel Nafion, come da letteratura, si può notare un sostanziale atermicità per il range analizzato ad alte attività cioè valori di assorbimento indipendenti dalla temperatura proprio perché l'assorbimento esotermico nei microvuoti e il processo di riarrangiamento favorito dall'attivazione termica si compensano. Si noti come a basse attività dove pesa meno il contributo esotermico dei clusters a 40° l'assorbimento risulti minore rispetto alla fascia 60°-70°C. Tutta via aumentando l'attività la plasticizzazione indotta consente anche al sistema a 40° di riarrangiare la struttura e pertanto la dipendenza dalla temperatura è meno evidente e le curve convergono.

Nei grafici relativi agli ibridi vediamo scomparire questa atermicità .possiamo giustificare il fatto proprio dalla presenza di una parte inorganica che partecipa attivamente alla formazione dei clusters ionici e che può presentare una sua mobilità intrinseca nei gruppi pendenti recanti SH o SO<sub>3</sub>H.

Il materiale Gly 5min M/T 65/35 assorbe più del materiale Gly 5min M/T 35/65 ad ogni temperatura probabilmente per effetto di una maggiore concentrazione di gruppi SO<sub>3</sub>H.

Il materiale Gly 5min M/T 65/35 fissata l'attività manifesta una inversione dei valori di assorbimento all'aumentare della temperatura. Tali valori infatti risultano crescenti nell'intervallo 40°-60°C dove prevale la riorganizzazione della struttura dovuto all'attivazione termica e decrescenti nell'intervallo 60°-

70°C dove prevale l'esotermicità del clusters. Si noti come a 60°C il Gly 5min M/T 65/35 assorbe più del nafion ad ogni attività il che fa intuire come in corrispondenza di questa temperatura si raggiunga la mobilità ottimale della parte inorganica che consente di ottimizzare la morfologia dei clusters derivanti da gruppi SO<sub>3</sub>H della silice. A conferma ulteriore che l'attivazione termica dei nostri sistemi è significativa sul riarrangiamento della silice si può osservare come per il Gly 5min M/T 35/65 fissata l'attività l'assorbimento è crescente con la temperatura. Questa evidenza sperimentale fa supporre che il sistema non ha ancora raggiunto la "Tg" della parte inorganica il che è coerente con la considerazione che il sistema con rapporto M/T 35/65 manifesta una struttura più vincolata e con minore mobilità.

A 40°C non si notano grosse differenze tra i tre diversi materiali e ciò confermerebbe che il contributo della silice non è significativo fintanto che non si realizzi una riorganizzazione ottimale del sistema organo-silice.

Sono state studiate inoltre le cinetiche a 60°C e 70°C ed attività 0.5 con una prova di tipo integrale (0-0.5) per i campioni Gly 5min M/T 65/35. (fig 33). I valori di diffusività in tal caso non sono molto significativi risultando relativi alla media integrale in detto intervallo di attività, tuttavia rientrano nel tipico range di valori del Nafion.

Per il Gly 5min M/T 65/35 notiamo che l'assorbimento a 60°C arriva a plateau in tempi più brevi rispetto all'assorbimento a 70° denunciando una velocità di assorbimento più alta. Il risultato è plausibile perchè nonostante la diffusione sia un processo attivato termicamente secondo la legge di tipo Arrhenius: a 60°C l'ibrido assorbe di più che a 70°C come dimostrano le isoterme e prevale dunque l'effetto della plasticizzazione del sistema.

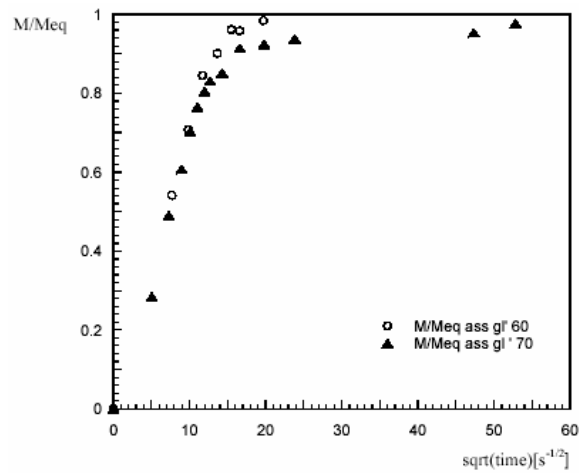


Fig. 34. Cinetiche di assorbimento Gly 5min M/T 65/35

Riportiamo infine il confronto tra una cinetica di desorbimento ed una di assorbimento relativa al campione Gly 5 min M7T 65/35 relativa all'intervallo di attività 0-0.5. Le curva di assorbimento giace al di sopra di quella di desorbimento, il che conferma un comportamento fickiano non ideale con diffusività crescente con la plasticizzazione nell'intervallo 0-0.5. Si osservi che tipicamente effetti di antiplasticizzazione intervengono ad attività più elevate, come è stato evidenziato per le altre tipologie di materiali sin qui analizzate, oltre che da dati di letteratura.

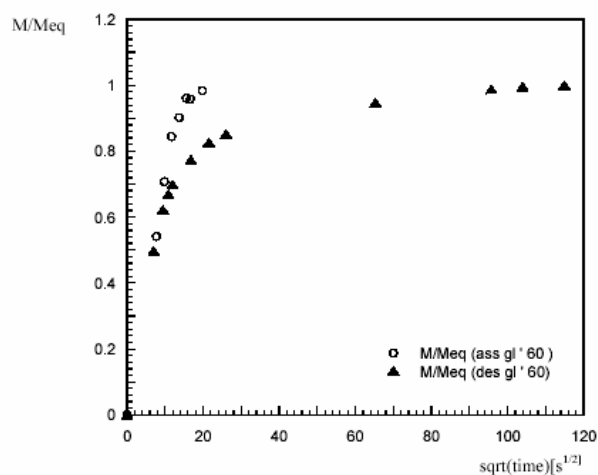


Fig. 35. Assorbimento e desorbimento Gly 5min M/T 65/35

Passiamo ora ad analizzare le conducibilità di tali tipologie di membrane, relative a prove al 100% di umidità da vapore.

La conducibilità delle membrane ionomeriche è funzione della temperatura secondo una legge di tipo Arrhenius:

$$\sigma = A \exp (-E_a/RT)$$

dove  $\sigma$ , A,  $E_a$ , R e T denotano rispettivamente la conducibilità ionica, quency factor, l'energia di attivazione, la costante dei gas e la temperatura.

Possiamo così riportare il logaritmo in base naturale di  $\sigma$  in funzione di  $10^3/T$  dove T è espressa in gradi K. In questo modo si ottiene una retta con pendenza negativa corrispondente all'energia di attivazione  $E_a$ .

Nella Figura 36 riportiamo i risultati di conducibilità per i seguenti materiali: Gly 5min M/T 65/35, Gly 20min M/T 65/35, Gly 20min M/T 35/65 e Nafion.

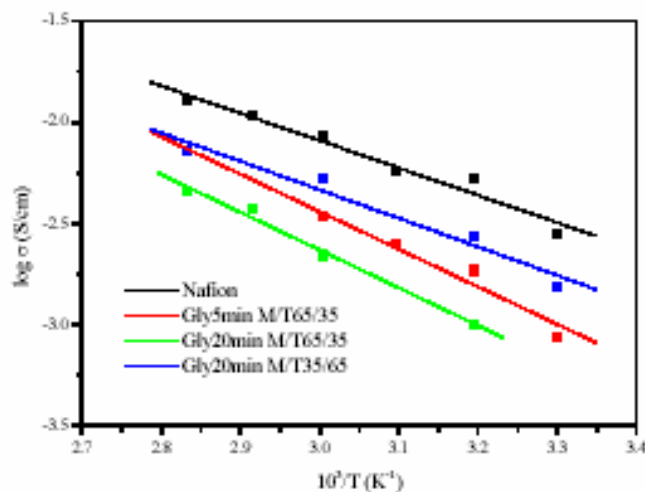


Fig. 36. Conducibilit protonica 100%UR al variare di T

Dal grafico è possibile osservare che il nafion rappresenta il materiale con la conducibilità più alta. Questa evidenza lascia pensare che essendo i clusters

alla base del meccanismo di conduzione nella membrana di nafion la modificazione indotta dallo swelling e dalla presenza della organo silice è responsabile della riduzione di conducibilità osservata per i diversi materiali compositi testati. Probabilmente i gruppi sulfonici della silice avuti dall'ossidazione del mercapto SH aiutano la conducibilità ma non abbastanza da compensare la perdita dovuta alla modificazione dei clusters.

Il materiale con rapporto M/T 35/65 manifesta una conducibilità maggiore di quella degli altri compositi a qualsiasi temperatura. Questo risultato può essere messo in relazione con la struttura della silice formatesi all'interno dei clusters. Infatti il sistema M/T 35/65 come largamente evidenziato in precedenza genera una silice maggiormente reticolata e densificata viceversa il sistema M/T 65/35 genera una silice molto più aperta e meno densa. Questa diversa struttura potrebbe comportare una diversa distanza media tra i gruppi sulfonici all'interno della silice e quindi una diversa capacità del protone di muoversi secondo il meccanismo a salti di Grothuss. Nella silice densa tale distanza potrebbe essere notevolmente più bassa di quella presente nella silice meno densa e ciò potrebbe giustificare i valori di conducibilità osservati. Abbastanza evidente sembra essere la differenza tra le pendenze dei fit delle membrane a diverso rapporto che evidenzia una maggiore  $E_a$  per i sistemi contenenti silice attenuata da M/T 65/35. Questo dato sembrerebbe essere in accordo con quello di assorbimento che per questa membrana denunciava una fase di plasticizzazione dell'ibrido a temperature più basse rispetto all'ibrido con rapporto M/T 35/65. Proprio questa fase di plasticizzazione giustifica la più alta energia di attivazione in quanto attraverso la plasticizzazione i gruppi sulfonici  $\text{SO}_3\text{H}$  vengono sicuramente allontanati tra di loro e di conseguenza la barriera energetica all'attivazione termica tende ad aumentare.



## 6.5 Caratterizzazione di blends co-continue in SPEKK

In questo paragrafo ci occuperemo della caratterizzazione di membrane in SPEKK. In particolare come illustrato nel paragrafo 4.5 nell'ottica di trovare un buon compromesso tra la conducibilità protonica e un ridotto swelling connessi all'assorbimento di acqua, particolarmente interessante sembra essere la morfologia co-continua ottenuta con la blend fra SPEKK IEC 2.1 (40%) e SPEKK 1.2 (60%). Al fine di caratterizzare la suddetta membrana e comprendere le interessanti implicazioni ad essa associate, sono state condotte prove di assorbimento e conducibilità al variare di  $T$  e dell'attività sulla suddetta membrana e su due membrane in SPEKK di riferimento. Una caratterizzata da un IEC medio equivalente a quello della blend e pari a 1,54, e l'altra corrispondente al componente più sulfonato con IEC 2.1.

In figura 37 sono riportate le isoterme della blend co-continua.

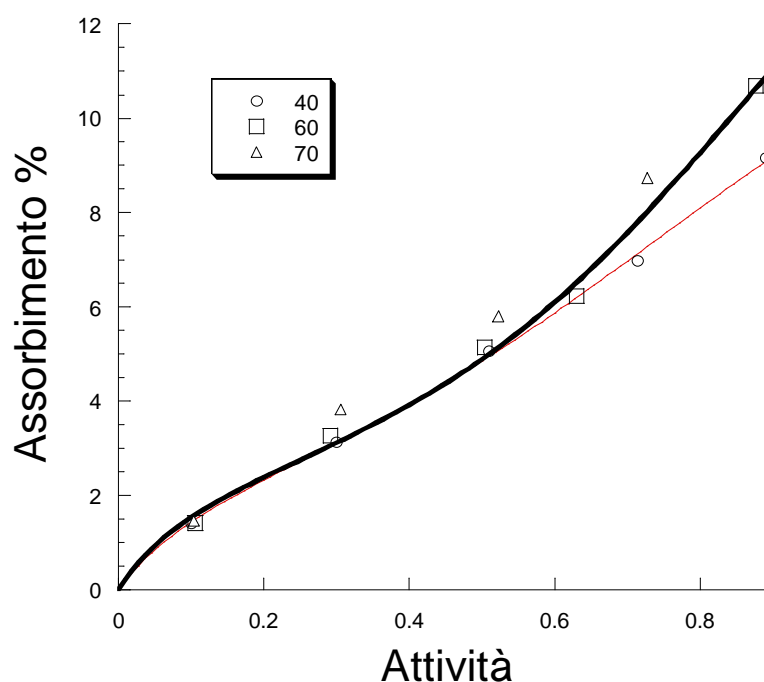


Fig. 37

Come si vede a basse attività si osserva un sostanziale equilibrio tra la natura esotermica delle interazioni e l'attivazione termica che favorisce la mobilità delle catene consentendo un'ottimizzazione delle dimensioni e morfologia dei cluster, pertanto l'assorbimento è sostanzialmente atermico. All'aumentare dell'attività si assiste alla plasticizzazione del sistema polimero-acqua che consente il clustering di molecole di acqua all'interno dei domini ionomerici. In particolare lo swelling connesso alla plasticizzazione è ovviamente più forte a 60°C e 70°C. In particolare all'aumentare di T si perviene prima alla plasticizzazione e l'assorbimento è anche maggiore. (Si noti l'andamento di 70°C rispetto a 60°C) infatti la T<sub>g</sub> del sistema polimero-acqua raggiunge ad attività minori la T di test ed il valore di assorbimento è maggiore ad attività alte. Ovviamente l'effetto è più forte tra 60-70°C e 40°C. In figura 38 sono riportate le isoterme del campione equivalente.

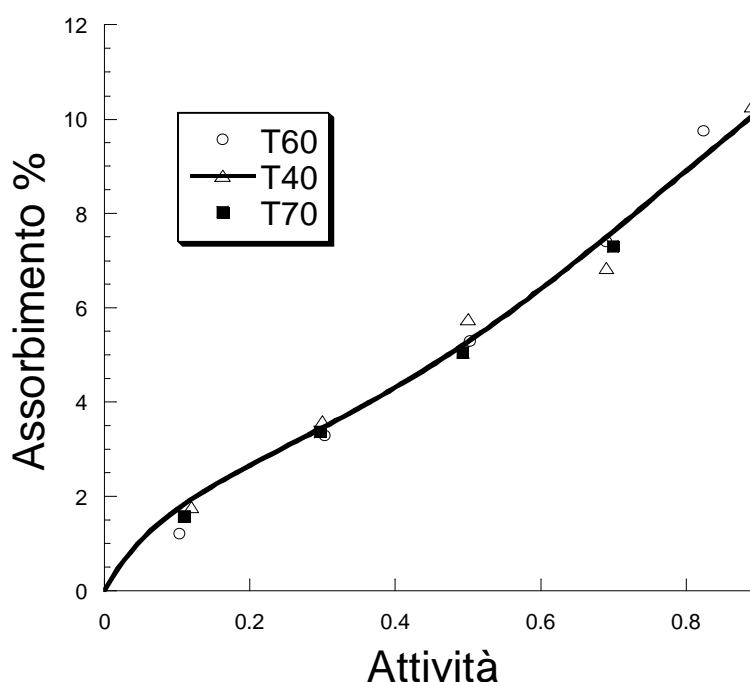


Fig. 38

Il comportamento del SPEKK con IEC 1,54 è sostanzialmente atermico, per effetto di un sostanziale equilibrio tra la natura esotermica delle interazioni e l'attivazione termica che favorisce la mobilità delle catene consentendo un'ottimizzazione delle dimensioni e morfologia dei cluster. Questo è una conferma indiretta che la blend ad alte attività (essenzialmente endotermica) risente di essere formata da due componenti a diverso IEC e quindi a diverso grado di swelling. In quest'ottica sono particolarmente interessanti le isoterme di confronto tra la blend ed il campione equivalente riportate in figura 39-40-41.

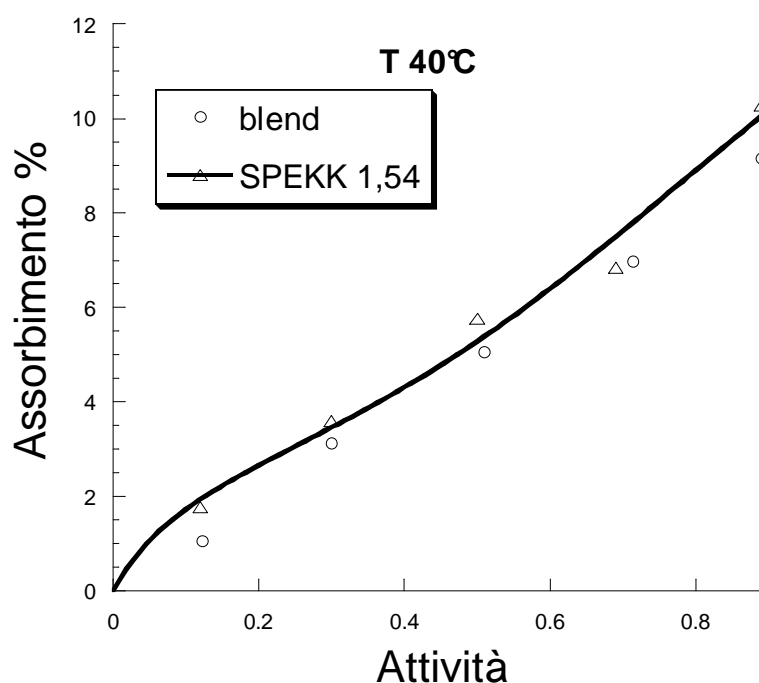


Fig. 39

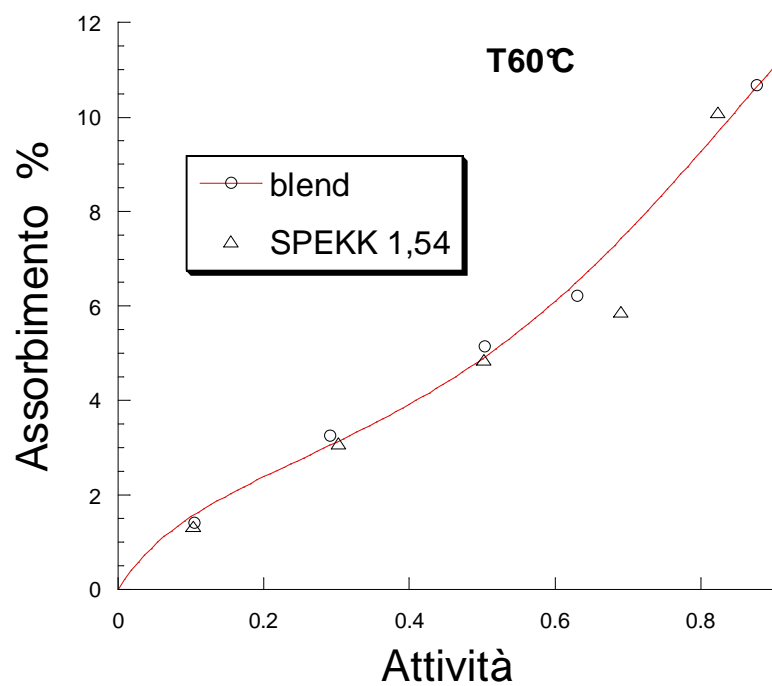


Fig. 40

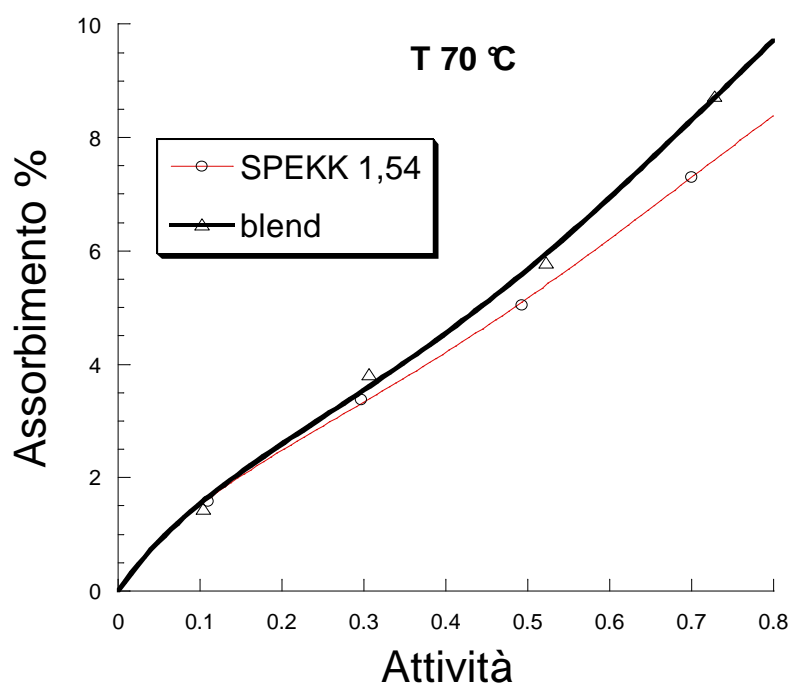


Fig. 41

Come si vede la blend a 40°C assorbe di meno del campione equivalente, in quanto a basse T pesa di più il componente a basso IEC che tende a swellare

poco. A 60°C il comportamento della blend è sostanzialmente uguale a quello del campione equivalente. A 70°C la blend risente maggiormente del peso del componente ad IEC maggiore essendo minore il vincolo sullo swelling del componente a minore IEC e lo swelling della blend è leggermente maggiore di quello del componente ad IEC equivalente. In figura 42 sono riportate le isoterme del campione SPEKK 2.1, che confermano la sostanziale atermicità del SPEKK tal quale. Quindi nelle figure 43,44 ,45 sono riportati i confronti tra le isoterme della blend e quelle del campione SPEKK 2.1.

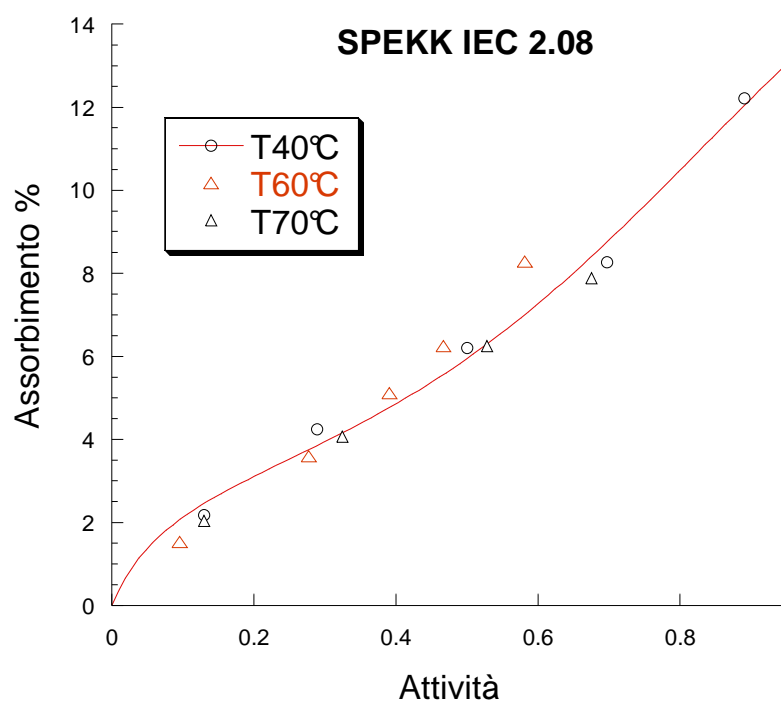


Fig 42

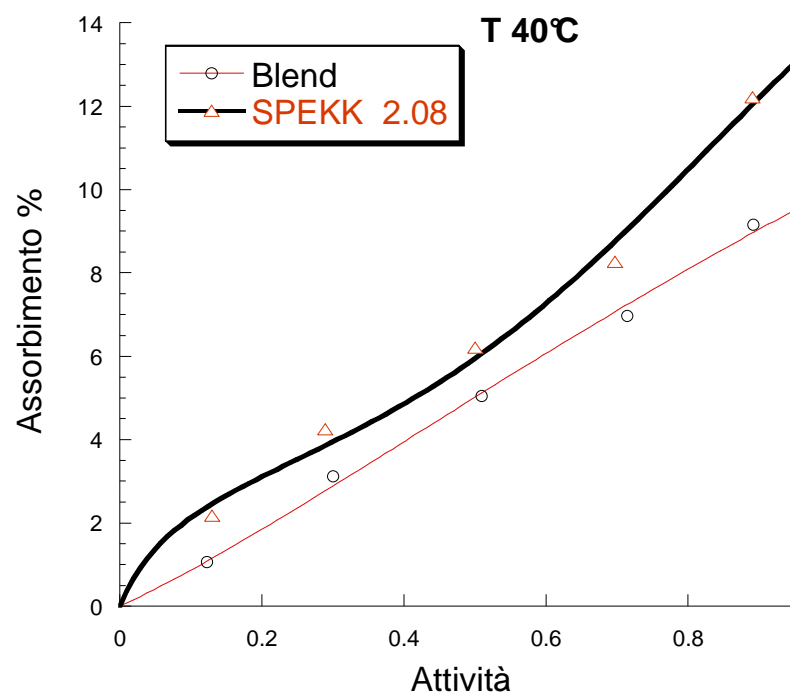


Fig 43

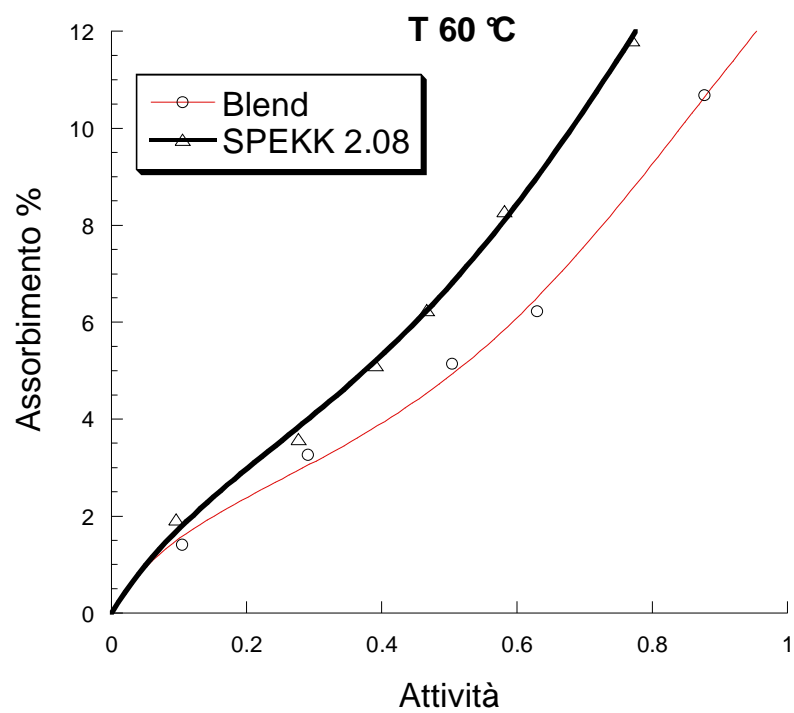


Fig 44

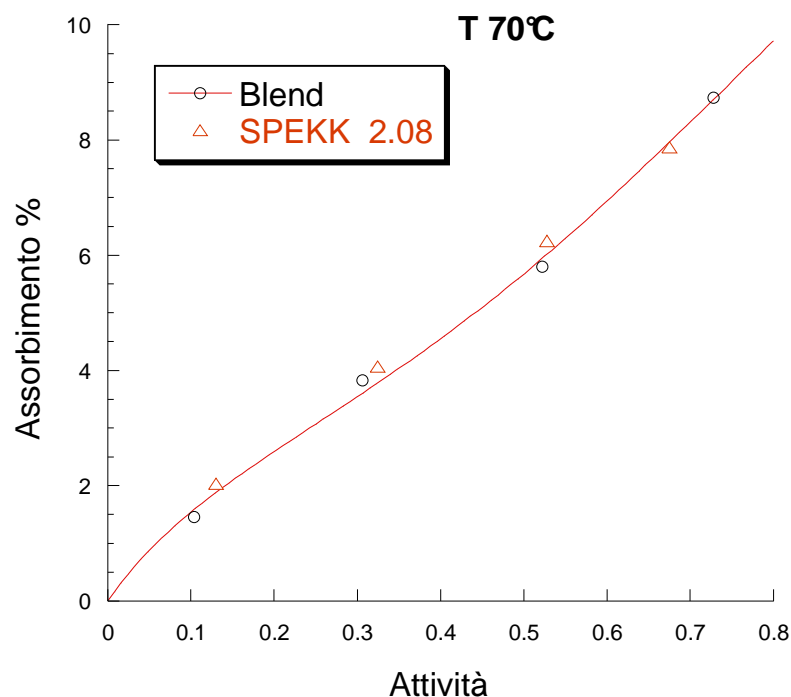


Fig 45

Dal confronto con le isoterme del campione ad alto IEC si evidenzia ancora una volta, vista l'atermicità dell'SPEKK come la presenza di due fasi a diverso IEC e quindi swelling determini effetti di termicità sulle isoterme di assorbimento. In particolare a  $T 40^{\circ}\text{C}$  domina effetto vincolo del componente a basso IEC sullo swelling del sistema.

A  $T 60^{\circ}\text{C}$ , si raggiunge la  $T_g$  del componente a basso IEC intorno attività 0.5 e non si ha più l'effetto vincolo sullo swelling della blend (infatti l'assorbimento è simile all' SPEKK ad IEC equivalente). Infine a  $T 70^{\circ}\text{C}$  il sistema raggiunge una mobilità tale da presentare un assorbimento simile a quello dell'SPEKK ad alto IEC. Come si vede il fatto che l'assorbimento possa raggiungere valori propri di un sistema ad alto IEC, mostra come l'effetto della blend sia complesso e non puramente additivo.

Si noti infine che in ogni caso i valori di assorbimento ritrovati non differiscono significativamente in valore assoluto da quelli del Nafion.

In tabella 23 sono riportati i valori di conducibilità protonica dei tre campioni analizzati al 100% di umidità da vapore ed al variare della temperatura.

T (°C)	Conducibilità SPEKK IEC 1,54 (mS/cm)	Conducibilità blend co-continua (mS/cm)	Conducibilità SPEKK IEC 2,08 (mS/cm)
20	5	19	50
40	10	29	106
60	32	109	170

Tabella 23. Conducibilità protonica acqua vapore attività unitaria.

La conducibilità dei campioni di SPEKK e della blend a basse attività nel range di T tra 20-70°C è estremamente bassa, anche minore di 1 mS/cm a T 20°C per attività minori di 0.7. Per tale ragione ci si è limitati ad analizzare la conducibilità in condizioni di attività unitaria da vapore. Questa è comunque una condizione applicativa tipica di small e micro fuel cells ad idrogeno operanti a temperature tra i 20 e i 40 °C dove pertanto la presenza di significative quantità di acqua devono sopperire la bassa attivazione termica della mobilità protonica. La presenza di una soglia conduttiva sull'attività che rappresenta un termine di grossa differenza con il Nafion è legato ad una struttura dei domini ionomerici nel SPEKK meno ottimizzata rispetto al sistema di canali di interconnessione tra i cluster sferici propria del Nafion. (nel SPEKK c'è una meno netta separazione tra parte idrofobica e parte idrofilica). Tale soglia in termini di attività scende comunque al crescere della T, per effetto dell'incremento dell'attivazione termica della mobilità protonica, come è confermato da dati di polarizzazione ricavati in letteratura ad alta T per RH 0.75.



Come mostrato dettagliatamente nel capitolo 5 la conducibilità protonica è associata alla self-diffusion dei protoni funzione dell'attività termica ed è favorita dalla presenza di acqua all'interno della membrana. L'assorbimento di acqua per l'SPEKK 1,54 e 2,08 è atermico mentre ad alte attività per la blend è endotermico. Pertanto è logico che la conducibilità protonica aumenti con la temperatura come confermato dalla tabella 19. In realtà lo swelling può causare l'allontanamento tra i gruppi protonici aumentando l'energia di attivazione per il salto protonico alla base del meccanismo di conduzione. Quando questo effetto è particolarmente significativo la conducibilità protonica può passare per un massimo ad alte attività o tendere ad un plateau all'aumentare dell'attività. Analoghi effetti sono possibili in funzione della temperatura per una fissata attività se in tale range di temperature ed attività non si hanno significativi effetti dello swelling e l'assorbimento di acqua decresce con la temperatura. Tale comportamento è stato trovato in particolare per il Nafion in letteratura. In ogni caso il comportamento della blend e dei campioni di SPEKK analizzato mostrano come in essi sia dominante l'effetto positivo dell'attivazione termica sullo swelling.

Nel caso della blend a T 20°C °C si osserva che la conducibilità ad attività 100% vapore è maggiore di quella dell'SPEKK con IEC medio equivalente mentre l'assorbimento è minore. Questo conferma la presenza di cammini percolativi nella blend dovuti al componente più sulfonato. A così alte attività, come quelle considerate in tabella si ha lo swelling del SPEKK, e questo è più forte nel componente ad alto IEC. Questo aumenta la distanza media tra i gruppi sulfonici maggiormente nel componente ad IEC maggiore, anche se tale distanza è minore in condizioni di membrana secca. Pertanto in condizioni di bassa attivazione termica i protoni nel componente più sulfonato risentono di una maggiore  $E_a$  che compensa l'effetto della maggiore concentrazione sulla conducibilità. Pertanto la conducibilità protonica della

blend non è molto dissimile da quella del campione ad IEC medio equivalente. A 40°C anche se la differenza nello swelling tra i due componenti aumenta la maggiore attivazione termica del protone consente a quest'ultimo di scegliere in maniera preferenziale il componente ad alto IEC. Così la conducibilità per la blend comincia ad allontanarsi da quella del campione equivalente. Questo effetto è più forte a 60°C poiché in addizione l'assorbimento della blend a tale temperatura aumenta e diviene simile a quello dell'SPEKK con IEC medio equivalente. Questo è una conseguenza della struttura co-continua e del meccanismo percolativo della conducibilità. Non è comunque pensabile di riottenere esattamente i valori di conducibilità propri del campione ad alto IEC, in quanto solo una parte dei protoni utilizza la fase ad alto IEC e solo una parte del volume è effettivamente ad alto IEC (in altri termini la sezione realmente a disposizione per il componente ad alto IEC è minore di quella geometrica). In conclusione l'idea di realizzare una blend co-continua per limitare lo swelling senza incidere significativamente sulla conducibilità è realistica, i limiti trovati in differenti range di T ed attività sono associati a caratteristiche intrinseche del SPEKK. In pratica variando i livelli di IEC dei componenti e/ola natura dei materiali dovrebbe essere possibile progettare le membrane più idonee per ciascuna applicazione. Chiudiamo il paragrafo con le tabelle 24-25 che riportano i dati di diffusività per la blend e per il campione equivalente.

a 40°C	D 40°C (cm <sup>2</sup> /s)	a 60°C	D 60°C (cm <sup>2</sup> /s)	a 70°C	D 70°C (cm <sup>2</sup> /s)
0-0.12	1.2e-8	0-0.11	2.9e-8	0-0.1	5.4e-8
0.12-0.3	3.7e-8	0.11-0.29	9.6e-8	0.1-0.31	1.2e-7
0.3-0.5	4.4 e-8	0.29-0.5	1.2e-7	0.31-0.52	1.4e-7
0.5-0.71	6.0 e-8	0.5-0.88	8e-8	0.52-0.73	1.2e-7
0.71-0.89	2.3e-8	0.68-0.9	3.6e-8	-	-

Tabella 24. Diffusività della blend co-continua SPEKK 2.1 (40%)-1.2 (60%)

Come si vede la diffusività presenta un massimo ad ogni temperatura. La presenza di un massimo in polimeri vetrosi può essere spiegato con la riduzione di eccesso di volume libero dovuto alla plasticizzazione. Tale effetto ad alte attività può compensare il volume libero introdotto dal solvente determinando un massimo sul coefficiente di self-diffusion e quindi su quello di mutual diffusion qui riportato. (Si veda appendice V).

Questo spiegherebbe perché al crescere di T il massimo è raggiunto ad attività minori. Intorno ad attività 0.6 a 70°C già decresce mentre a 40°C ancora cresce. Il penultimo valore di diffusività a 60°C è relativo ad un valor medio 0.7 ma per la verità fa riferimento ad un intervallo non proprio differenziale. Per essere certi che nell'intervallo 0-0.6 a 60°C l'andamento è crescente, è stato eseguito un assorbimento-desorbimento tra 0-0.63 e l'andamento con isteresi e curva di assorbimento che giace al di sopra di quella di desorbimento conferma che in detto intervallo D cresce con l'attività. (figura 46). Pertanto il massimo visto che D decresce intorno ad a media 0.7 deve essere in prossimità tra 0.63 e 0.7. Presumibilmente ad attività minore di quello a 40°C e maggiore di quello a 70°C.

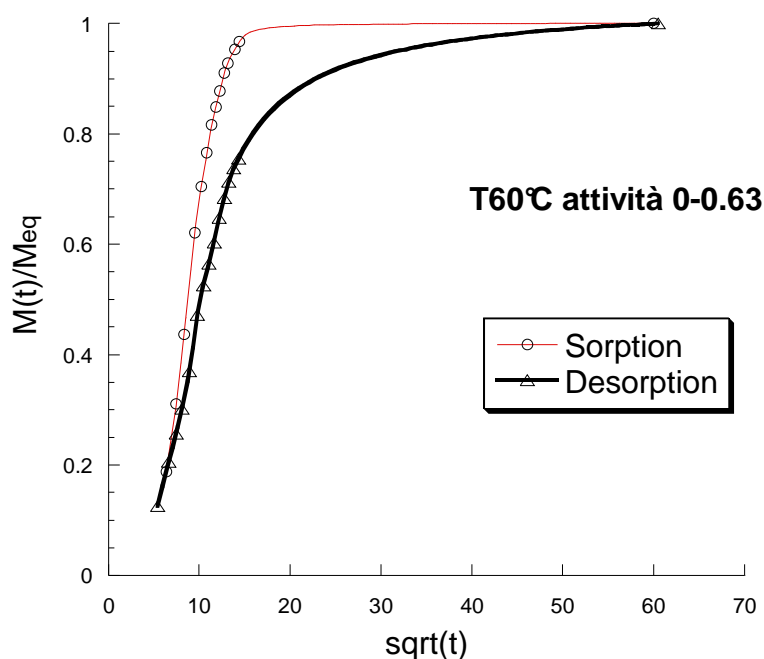


Fig. 46

Come si è visto nella blend a bassa attività l'assorbimento è atermico e ad alte attività è crescente con  $T$ . Pertanto la diffusività aumenta sempre con  $T$  nei range di attività 0-0.7 in cui la diffusività è certamente crescente con l'attività. Si noti che i valori di diffusività del SPEEK e delle blend di esso sono pressochè simili in valore assoluto ed in andamento e sono sostanzialmente a parità di range di  $T$  ed attività un ordine di grandezza inferiore al Nafion (intorno ai  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s per il Nafion). Questa è una conferma sostanziale della minore separazione netta tra domini idrofobici ed idrofillici nell' SPEKK.

Nella tabella sottostante sono riportate le diffusività del campione equivalente.

a 40°C	D 40°C (cm <sup>2</sup> /s)	a 60°C	D 60°C (cm <sup>2</sup> /s)	a 70°C	D 70°C (cm <sup>2</sup> /s)
0-0.13	1.5e-8	0-0.1	2.1e-8	0-0.1	4.44e-8
0.13-0.3	2e-8	0.1-0.3	5.76e-8	0.1-0.3	8.56e-8
0.3-0.5	8e-8	0.3-0.5	8.56e-8	0.3-0.5	1.44e-7
0.5-0.7	-	0.5-0.7	-	-	-
0.7-0.89	2.8e-8	0.7-0.87	1.04e-7	-	-

Tabella 25. Diffusività dell' SPEKK 1,54

Ancora una volta si osserva un massimo della diffusività con la concentrazione a 40°C. Dal transitorio di assorbimento-desorbimento di figura 66 condotto tra attività 0 e 0.67 a 60°C possiamo dire che D cresce fino a tale valore pertanto l'effetto del massimo è presumibilmente presente anche a 60°C (e 70°C) ma a 60°C la caduta dopo il massimo è certamente meno forte o tendente ad un plateau. Questo si spiega osservando che a T maggiori il peso dell'eccesso di volume libero sulla diffusione è minore.

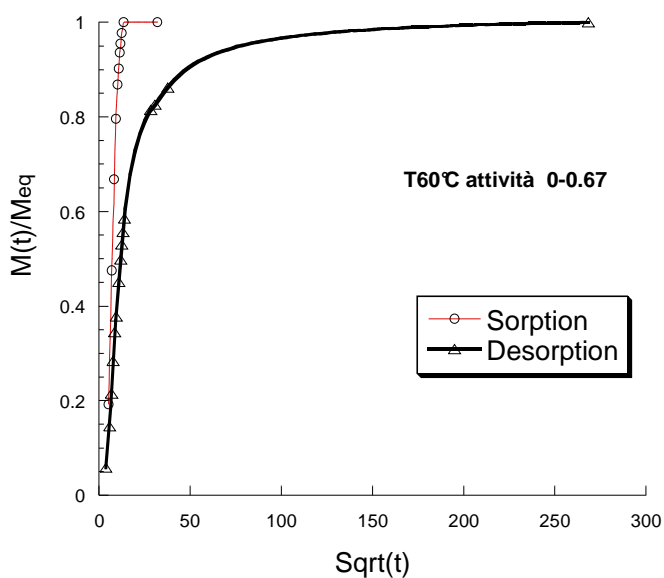


Fig 47

Nel campione in questione l'assorbimento è sostanzialmente atermico pertanto la diffusività aumenta a parità di attività con T. Ovviamente il peso positivo della plasticizzazione del solvente sulla diffusività nel range di attività prima del massimo è maggiore a basse T, e pertanto nel range di attività 0.3-0.5 la differenza della diffusività con T è minore.

## Riferimenti bibliografici

- [1] T.Gierke and W.Hsu, *Macromolecules*. 15, 101-105, (1982)
- [2] J.Crank, Clarendon Press, Oxford, (1975)
- [3] S. Swier, V. Ramani, J. M. Fenton, H. R. Kunz, M. T. Shaw and R. A. Weiss, *J. Membr. Sci.*, 256, 112, (2005)

## Conclusioni e sviluppi futuri

Sulla base dei valori di conducibilità protonica, di permeabilità al metanolo e delle isoterme di assorbimento si è cercato di individuare i possibili campi di applicazione per le membrane caratterizzate in questo lavoro di tesi. Ovviamente per passare ad un'applicazione di carattere industriale giocano un ruolo significativo i costi dei materiali. In questo senso i campioni di sPS presentano un vantaggio notevole che non può essere tralasciato per le applicazioni future. Tuttavia non abbiamo al momento ricavato dati relativi alla stabilità chimica delle suddette membrane nelle condizioni applicative (implementazione in una cella) su tempi lunghi che consentirebbero un confronto completo con le membrane attualmente presenti sul mercato (Nafion 117, Nafion 115, etc.). In ogni caso un'ampia casistica in letteratura per il chimicamente simile polistirene amorfo sulfonato mostrerebbe una scarsa resistenza all'ambiente ossidante in cella. [1]

Inoltre va osservato che i dati di crossover relativi al reale funzionamento della membrana all'interno della cella sono associati a fenomeni di trascinamento elettroosmotico che si sovrappongono a fenomeni puramente diffusivi in maniera non additiva come illustrato nelle appendici. Si è tuttavia osservato come il crossover sia massimo a basse correnti in quanto la concentrazione all'interfaccia elettrodi-membrana risulta essere massima. In tale situazione è fortemente dominante il termine diffusivo, pertanto le misure operate nella cella di crossover sono una prima stima delle condizioni più gravose del crossover. Tuttavia per avere una misura attendibile del crossover nelle condizioni operative relative al tratto ohmico della curva tensione-corrente è opportuno procedere a misure in situ sulla cella.

Va inoltre considerato che non necessariamente una conducibilità protonica minore di una membrana testata separatamente significa una caratteristica V-I più bassa passando all'implementazione in cella. Infatti in tal caso oltre alla stabilità a tempi lunghi, gioca un ruolo significativo lo swelling con le conseguenti tensioni che ne derivano in cella, fino ad avere la delaminazione, ma soprattutto va osservato che l'assemblaggio a caldo comporta la disidratazione delle membrane, con conseguente riduzione di spessore dei canali percolativi tra i vari cluster. Tale effetto non è reversibile nelle celle ad idrogeno vista la difficoltà di reidratare da vapore. (Ed è comunque un problema connesso all'invecchiamento). La presenza di una seconda fase come la silice nel Nafion o un materiale meno idrofilo nelle blends di SPEKK consente al sistema di congelare la struttura ottimale dei canali di interconnessione tra i cluster ottenendo caratteristiche V-I in cella migliori di membrane di Nafion con conducibilità protonica intrinseca maggiore. In questo senso va compresa la maggiore importanza rivestita dalle suddette membrane in prospettiva futura. Vengono pertanto qui presentati i risultati fondamentali delle membrane testate. Nella parte a sono presentati i risultati più interessanti relativi alle membrane di costi sicuramente minori, ma anche quelle caratterizzate da una bassa resistenza chimica all'ambiente ossidante della cella (SpS) o da una difficile riproducibilità in termini di contenuto e di mantenimento della silice al loro interno nel tempo (Nafion-Silice da recast). Le membrane Nafion silice da recast sostanzialmente sembrano avere problemi di riproducibilità e di ottenimento di strutture a cluster efficienti, inoltre presentano problemi chimici derivanti dalla scarsa resistenza chimica del nafion da recast, che è a PM minore di quello di tipo commerciale. Pertanto ci si è indirizzati verso membrane Nafion silice in cui si cerca di inserire la silice direttamente all'interno dei cluster del Nafion 115 (commerciale). I risultati più importanti per ora parziali su queste membrane



sono sintetizzati nella parte b. Infine nella sezione c sono riportate le prime indicazioni ricavabili da blend co-continue in SPEKK. Risulta evidente che si tratta nell'immediato futuro di completare la caratterizzazione di tali membrane, soprattutto in relazione alle loro performance in cella a tempi lunghi.

### a) membrane caratterizzate da un costo minore: SpS e Nafion-silice da recast

Sulla base dei risultati mostrati nel paragrafo 6.3 si è qui riportata per chiarezza espositiva una tabella riassuntiva allo scopo di presentare i risultati ottenuti più significativi, avendo sempre il Nafion come termine di paragone:

	<b>Nafion</b>	<b>Nafion da recast</b>	<b>Nafion-silice da recast</b>	<b>sPS 77</b>	<b>sPS 62</b>
Cella ad idrogeno	➡➡➡➡	➡	➡	➡➡➡➡	●
DMFC	➡	➡➡	➡➡➡➡	➡➡➡	✗
Costi	<i>elevati</i>	<i>medio-alti</i>	<i>medio-alti</i>	<i>bassi</i>	<i>bassi</i>
Stabilità chimica	<i>ottima</i>	<i>scarsa</i>	<i>da migliorare</i>	<i>buona</i>	<i>buona</i>

dove:

- indica che il materiale non è idoneo all'applicazione considerata;
- ✗ indica che il materiale è utilizzabile solo per ottimizzare il crossover.

Quindi in definitiva il campione sPS 77 sembra avere buone prospettive per l'uso in una DMFC e prospettive ancora migliori per una cella ad idrogeno; oltre tutto ha come vantaggio quello dei costi contenuti.

Per il campione Nafion-silice da recast sembra essere auspicabile l'uso in una cella al metanolo. Tuttavia è bene precisare come questi dati sono da considerarsi puramente indicazioni di prima approssimazione di confronto

interno alla tipologia riportata in questa sezione. Ricordiamo infatti che le prime analisi condotte sulle membrane tal quali mostrano problemi di riproducibilità e di resistenza chimica per il Nafion-silice da recast, mentre dati di letteratura sembrano evidenziare scarsa resistenza chimica del polistirene sulfonato nell'ambiente ossidante della cella a tempi lunghi. [1]

Tuttavia questi dati sono relativi al polistirene in forma amorfa (certamente meno resistente alla permeazione ed all'azione dell'ossigeno) di quello semicristallino e non fanno riferimento alle temperature tipiche delle micro fuel cells (40°C). In effetti il materiale utilizzato in questo lavoro di tesi è ottenuto, come illustrato nel capitolo 4 sulfonando il polistirene semicristallino in forma  $\delta$ . Tuttavia la sulfonazione condotta in fase liquida finisce per distruggere la suddetta forma metastabile. Per ovviare a questo sembra particolarmente promettente la tecnica che si sta pensando di mettere a punto in collaborazione con il gruppo del Prof. Guerra dell'Università di Salerno. Utilizzando l'estrema selettività dell'assorbimento di cloroformio vapore (che può veicolare l'anidride solforica ) tra la fase cristallina (dove è molto alta) e amorfa questa tecnica può permettere di ottenere una sulfonazione estremamente selettiva sugli anelli benzenici che rivestono le nanocavità interconnesse della forma cristallina  $\delta$  senza alterare la suddetta forma cristallina. Fra l'altro il gruppo del Prof. Guerra ha sviluppato una tecnica di preparazione delle membrane in forma  $\delta$  in cui i piani cristallini e quindi le connesse nanocavità, che sono quasi perpendicolari ad essi sono orientati parallelamente alla superficie ottenendo una drastica riduzione della tortuosità per i cammini protonici.

## **b) membrane di maggiore interesse in prospettiva futura a breve termine: Nafion-silice da membrana**

I risultati relativi alla caratterizzazione di tali membrane per un loro impiego in Fuel Cells ad idrogeno sono stati riportati nel paragrafo 6.4. In particolare a partire dai dati di assorbimento si è visto come sia possibile introducendo silice con un opportuno rapporto dei precursori organici M/T (mercapto-TEOS) ottenere un significativo incremento della capacità di assorbimento di acqua rispetto alla membrana di Nafion tal quale. Se da un lato aumentando il rapporto M/T si aumenta l'ingombro sterico dei precursori organici e se ne riduce la polarità, comportando una minore resa in termini di silice introdotta, dall'altro lato la silice così introdotta è maggiormente sulfonata e soprattutto più mobile. Pertanto sarà possibile per tali sistemi una volta raggiunta la T minima che consente alla silice quella mobilità necessaria per organizzare i suoi gruppi sulfonici in cluster ionici, un significativo incremento dell'assorbimento d'acqua. D'altro canto diminuendo il rapporto M/T è possibile ottenere una silice caratterizzata da una minore distanza tra i gruppi sulfonici e pertanto l'energia di attivazione della conducibilità protonica sarà minore e maggiore tenderebbe ad essere anche la conducibilità a parità di assorbimento di acqua. Si ricordi in tal senso che per attività molto elevate e in particolare per le DMFC limitare lo swelling è un altro aspetto fondamentale anche in quanto questo finisce per allontanare i gruppi sulfonici riducendo la conducibilità. Pertanto parte della ricerca futura sarà indirizzata alla ricerca di un rapporto ottimale M/T che consenta di realizzare di volta in volta il giusto compromesso tra assorbimento d'acqua e conducibilità per i range di temperatura ed umidità in cui la membrana deve lavorare per una specifica applicazione. Parallelamente si procederà ad effettuare misure di

caratteristiche V-I a tempi lunghi per indagare in termini quantitativi i presumibili vantaggi associati all'introduzione della silice sulfonata. Questi sono dati da una minore discontinuità tra capacità di reidratazione da vapore e quella da liquido connessa ad una superficie più idrofilica del Nafion puro, da una maggiore capacità di assorbimento di acqua in assoluto ed eventualmente da un minore effetto di richiusura dei canali percolativi che interconnettono i cluster ionici del Nafion. Un ulteriore campo di indagine potrebbe essere lo studio del crossover del metanolo in tali membrane, per indagare l'effetto della tortuosità introdotta dalla silice sulla mobilità del metanolo. Si ricordi tuttavia che tali membrane non sono state disegnate specificamente per realizzare una riduzione selettiva della diffusività del metanolo rispetto a quella protonica.

In definitiva si può dire che i primi risultati mostrano che la strada intrapresa è interessante, si tratta a questo punto di trovare la combinazione quantitativa ottimale per ciascuna applicazione.

### **C) membrane di maggiore interesse in prospettiva futura a lungo termine: Blends co-continue di SPEKK a diverso grado di sulfonazione**

Nell'ottica di ottenere membrane che consentano di ottenere le conducibilità desiderate limitando lo swelling sono state condotte prove di assorbimento di acqua e di conducibilità protonica relativi ad una membrana a morfologia co-continua costituita da due fasi spinodali di SPEKK a diverso livello di sulfonazione. I dati così ottenuti sono stati quindi raffrontati con quelli di una membrana di SPEKK con grado di sulfonazione equivalente a quello della

blend e a quelli di una membrana di SPEKK con grado di sulfonazione pari a quello del componente più sulfonato della blend.

Dal raffronto tra i dati si è potuto constatare come la blend co-continua utilizzando un meccanismo di conduzione di tipo percolativo consenta il raggiungimento di conducibilità più elevate di quelle del campione equivalente, laddove il livello di assorbimento è sostanzialmente lo stesso. Infatti l'assorbimento è certamente decrescente al crescere del componente meno sulfonato sia perché questi assorbe di meno sia perché lo stesso tende a limitare lo swelling complessivo del sistema (soprattutto quando ha una morfologia continua), mentre la conducibilità garantita essenzialmente dalla continuità della fase ad alto grado di sulfonazione si mantiene elevata in condizione di sufficiente attivazione termica della mobilità protonica, e limitata superiormente da quella del componente più sulfonato. (Si veda in tal senso il paragrafo 6.5)

I dati riportati nel paragrafo 6.5 mostrano come la riduzione di assorbimento di acqua sia sostanzialmente associata all'azione di vincolo esercitata dal componente meno sulfonato, questo conferma come anche l'assorbimento di acqua di una blend co-continua non sia puramente additivo.

In conclusione i dati sin qui ricavati consentono di affermare che l'idea di realizzare una blend co-continua per limitare lo swelling senza incidere significativamente sulla conducibilità è realistica. Infatti i limiti sui valori assoluti di conducibilità protonica e assorbimento di acqua trovati in differenti range di temperatura ed attività sono associati a caratteristiche intrinseche del SPEKK. In pratica variando i livelli di IEC dei componenti e/o la natura dei materiali dovrebbe essere possibile progettare le membrane più idonee per ciascuna applicazione. In questo senso questa parte del lavoro di tesi è particolarmente intrigante in quanto va vista soprattutto come la validazione di un' idea che apre la porta sulla possibilità in futuro di realizzare membrane

ad hoc in grado di sostituire il costoso Nafion a parità di prestazioni per celle ad idrogeno e limitando ulteriormente il crossover per quelle a metanolo diretto. [2]

## Riferimenti bibliografici

[1] J.Larminie, A.Dicks, Ed Wiley, LTD: Fuel Cell System Explained

[2] Polymer blends for fuel cells based on SPEKK: effect of co-continuous morphologies on water sorption and ionic conductivity, M. Lavorgna, G. Mensitieri, G. Scherillo, S. Swier and R. A. Weiss, in press

# **Appendice I**

## **Simulazione del funzionamento di una small PEM fuel cell: stato dell'arte**

E' stata reperita una vastissima letteratura in relazione alla modellazione ed alla simulazione numerica di small PEM fuel cell ad idrogeno. Il grosso della ricerca si è indirizzato inizialmente sulla descrizione, per assegnati valori della densità di corrente, del funzionamento in stazionario

dell'intero sistema costituito dai canali di alimentazione, dai diffusori, dal layer catalitico e dalla MEA in modo da ricavare la caratteristica V-I del sistema. Ciò è stato fatto a partire da modelli monodimensionali lungo lo spessore della cella, per poi passare ai più complessi sistemi 2-D e 3-D. Parallelamente si è accresciuta la complessità computazionale del problema rimuovendo l'ipotesi di isothermicità. Attualmente la ricerca sta iniziando anche ad affrontare, con modelli per il momento monodimensionali, l'analisi del transitorio di start-up della cella.[1,2] Va comunque considerato che le soluzioni tecnologiche proposte per l'utilizzo di small PEM fuel cell prevedono una regolazione a valle della cella di tipo elettronico in quanto, come è noto anche a coloro che si occupano di celle ad idrogeno per le automobili, la risposta di tali dispositivi elettrochimici ad un continuo e/o repentino cambiamento del carico non è ottimale. In tal senso si comprende come l'interesse per l'analisi del funzionamento in stazionario (di cui fra l'altro è possibile reperire un'ampia biblioteca di dati sperimentali) di tali celle non sia il frutto di una mera speculazione accademica. In questa ottica molti studi si stanno incentrando sull'ottimizzazione dello studio del trasporto multispecie (e bifasico per l'acqua) negli elettrodi onde studiare il problema del flooding degli stessi. Contemporaneamente si sta cercando di modellare il profilo di concentrazione di acqua liquida che si stabilisce nella membrana per effetto di una data densità di corrente. Tale profilo è conseguenza di un delicato equilibrio che si stabilisce tra l'electro-osmotic drag che trascina le molecole di acqua verso il catodo, laddove vi è anche la formazione della stessa, e i termini retrodiffusivi ed eventualmente convettivi. Quest'ultimo è presente qualora il sistema

risultati alimentato da un apposito  $\Delta P$  agli elettrodi per compensare la predominanza del termine di trascinamento di campo. Lo studio del profilo di idratazione del sistema, che è associato all'instaurazione di un profilo di conducibilità inversamente monotono serve innanzitutto per comprendere quale densità di corrente può essere erogata dal sistema senza che si giunga al drying in prossimità dell'anodo. Tale situazione porta ad un incremento della resistività protonica locale determinando un aumento del calore dissipato ohmicamente e quindi della  $T$ , innescando una ulteriore perdita di acqua con un effetto destabilizzante a catena. Lo studio del profilo di concentrazione e quindi del flusso di acqua all'interfaccia catodo-membrana svolge inoltre un ruolo significativo per l'analisi del problema del flooding al layer catalitico catodico, laddove il problema è sicuramente più stringente vista la presenza di un termine sorgente. Si comprende da ciò che lo studio del funzionamento di tali sistemi non può prescindere da un accurata caratterizzazione sperimentale delle relazioni che intercorrono tra l'attività termodinamica dell'acqua, la sua concentrazione all'interno della membrana, la conducibilità protonica e la diffusività (ed eventualmente la permeabilità) della stessa.

Tutto ciò è stato accuratamente fatto per il Nafion, dove a partire da relazioni del tutto generali, sono state determinate relazioni specifiche semi-empiriche su cui concordano ormai buona parte degli studi presenti in letteratura. Analogamente caratterizzazioni di questo tipo devono essere condotte sui materiali innovativi che l'attività di ricerca in esame sta proponendo, cercando tuttavia di mantenere il più possibile quel livello di generalità, connesso ad una maggiore flessibilità di utilizzo, che nei diversi studi sempre più specifici sul Nafion si è andato progressivamente perdendo. Analoghe problematiche intervengono nella caratterizzazione degli elettrodi che si intendono proporre, dove un ruolo essenziale è rivestito anche dalla determinazione della porosità e della permeabilità ai gas della componente polimerica della blend utilizzata preposta al trasporto della fase gassosa. In quest'ottica, soprattutto per lo studio dell'efficacia dell'uso del costoso catalizzatore molti ricercatori preferiscono incentrare i propri studi sulla modellazione proposta della teoria della spettroscopia di impedenza. L'idea alla base della relazione che intercorre tra lo studio dell'impedenza associata ad un componente di un sistema elettrochimico (ad esempio la MEA) e le relazioni che regolano il trasporto di massa delle specie reattive coinvolte si fonda sull'impostare diversamente le equazioni differenziali di trasporto in cui la concentrazione  $C$  è funzione del tempo  $t$  e dello spazio attraverso l'uso delle trasformate



di Laplace per eliminare il tempo ed entrare nel dominio della frequenza.[3,4] Successivamente le equazioni divenute ordinarie nello spazio vengono integrate con le relative C.L. Si può ricavare così la relazione implicita tensione-corrente e quindi, linearizzandola si determina l'impedenza  $Z$  in quanto la  $V$  è legata alla  $C$  dalla legge di Nerst e la  $I$  è legata al flusso e quindi al  $dc/dz$  da considerazioni di bilancio di carica e di massa. Nei due successivi paragrafi vengono brevemente descritti due modelli proposti per la simulazione rispettivamente dell'intero sistema e della sola membrana. Il primo è interessante perché incentra l'attenzione sulla non isothermicità in 3-D del sistema, ma ipotizza la perfetta umidificazione della membrana.[5] Il secondo è invece interessante proprio perché pone al centro del modello lo studio del grado di idratazione della membrana di Nafion, assumendo assegnate condizioni al contorno in sostituzione dello studio fluidodinamico del trasporto dei gas agli elettrodi.[6] Scopo della presente attività sarà quello di integrare sostanzialmente i due modelli cercando di assumere relazioni in forma generalizzata e compatta che ne consentano una affidabile risoluzione mediante un codice di calcolo fluidodinamico ai volumi finiti utilizzando ad esempio il Femlab o il Fluent.

## **Modello 3-D non isoterma e monofase**

Vengono qui di seguito riportate le ipotesi caratterizzanti il modello in esame:

- La fuel cell lavora in condizioni stazionarie.
- Tutti i gas sono ideali e saturati con vapor d'acqua (miscela ideale di gas ideali).
- Flusso nei canali laminare.
- Conducibilità protonica della membrana costante come conseguenza della perfetta umidificazione.
- Diffusione  $H_2O(l)$  nella membrana nulla come conseguenza della perfetta umidificazione.
- Cross-over elettronico e dei gas attraverso la membrana trascurabile.
- $H_2O$  prodotta in fase liquida.

- Calore ohmico in collettori e diffusori gas trascurabile (bassa resistività).
- Calore sensibile convettivo nullo in membrana (solo conduzione).
- Strato catalitico sorgente/pozzo per energia e moli (spessore trascurabile).
- Elettroneutralità membrana:  $[H^+] = [SO_3^-]$  e costante.
- L'  $H_2O$  allo stato gassoso e l' $H_2O$  allo stato liquido presente all'interno dei pori dei diffusori sono considerate separatamente (monofase). Non si tiene conto cioè del passaggio di fase liquido-vapore che risulta funzione della distribuzione della P parziale dell'acqua e della T. La complessità dello studio di tale fenomeno nasce dal fatto che la distribuzione di pressioni, concentrazioni e T è a sua volta influenzata dal calore coinvolto nel passaggio di fase. In realtà la potenza termica coinvolta è funzione anche della morfologia e delle dimensioni delle gocce di acqua coinvolte, sulla cui distribuzione gioca un ruolo essenziale la tensione interfacciale (legge di Laplace)[7,8].

A partire da queste assunzioni in letteratura sono stati proposti modelli, computazionalmente molto più onerosi e non ancora del tutto consolidati, in quanto assumono ipotesi forti sulla morfologia delle gocce. In questa sede per semplicità si è preferito mostrare questa prima formulazione monofase che comunque consente di illustrare tutti gli aspetti salienti di una tipica modellazione di una small PEM fuel cell in cui si assume in prima approssimazione la perfetta umidificazione della membrana.

In figura 1 è mostrato lo schema di funzionamento di una cella con la relativa suddivisione in domini computazionali:

- Il Main descrive il flusso, il trasporto di massa e calore dei gas nei canali di flusso e nei diffusori.
- Il subdominio I consiste della sola MEA e descrive solo il trasporto di calore attraverso la matrice solida dei diffusori e la membrana. La sola variabile di interesse è pertanto la T e i termini di scambio con il Main descrivono il trasferimento di calore tra la fase solida e gas.
- Il subdominio II descrive il flusso di  $H_2O(l)$  attraverso membrana e MEA. Il flusso di  $H_2O(l)$  nella membrana è accoppiato con l'equazione di Schlogl al potenziale elettrico V calcolato nel subdominio 3.
- Il subdominio III consiste della sola membrana e descrive il potenziale V al suo interno.

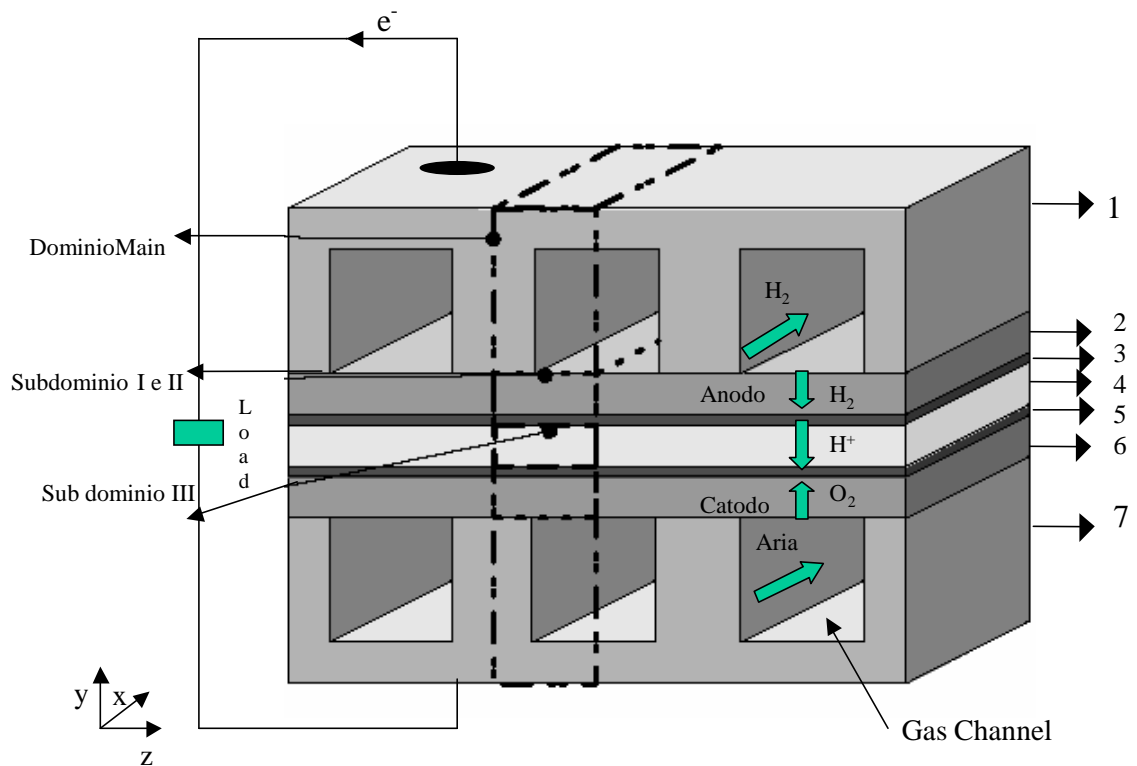


Fig 1. Descrizione della cella e dei relativi domini computazionali

1 e 7 si riferiscono ai piatti bipolarari, 2 e 6 ai diffusori, 3 e 5 al layer catalitico e 4 alla membrana elettrolitica.

Come si vede la suddivisione dei domini non è meramente topologica, ma si basa sulle differenti equazioni che descrivono le differenti variabili di interesse anche all'interno di domini geometricamente sovrapposti. In tal modo ci si libera ad esempio della necessità di descrivere complesse condizioni al contorno dipendenti dalla morfologia, trattando i termini di scambio tra i vari domini come sorgenti o pozzi per il subdominio di interesse. Va considerato che tali termini si intendono sempre calcolati in elementi differenziali sufficientemente grandi da riferirsi a valori mediati statisticamente significativi (tipico approccio del continuo).

Mostriamo qui di seguito le equazioni relative al Main, per quanto concerne i canali di flusso:

Bilancio di massa:

$$\nabla \cdot (\rho_g u_g) = 0 \quad (1)$$

Bilancio momento della quantità di moto:

$$\nabla \cdot (\rho_g u_g u_g) = -\nabla(p + \frac{2}{3} \mu_g \nabla \cdot u_g) + \nabla \cdot \mu_g (\nabla u_g + (\nabla u_g)^t) \quad (2)$$

Bilancio di energia:

$$\nabla \cdot (\rho_g u_g h_{tot} - \lambda_g \nabla T_g) = 0 \quad (3)$$

Nella (3) in ipotesi di flusso laminare si trascura il lavoro delle forze viscosi. Il lavoro dei termini di pressione è invece inglobato nell'espressione dell'entalpia  $h$ . ( $\lambda_g$  rappresenta la conduttività termica della fase gassosa,  $\rho_g$  ne rappresenta la densità media e  $u_g$  la velocità).

$$h_{tot} = h_g + \frac{1}{2} u_g^2 \quad \text{e} \quad h_g = \sum y_{gi} h_{gi}$$

Dove  $h_{gi}$  è  $f(P, T)$  ad esempio ricavabile dal modello di gas ideale. Si tratta pertanto di conoscere le frazioni molari in fase gassosa delle specie-iesime. Queste sono ricavabili dall'equazione del trasporto multispecie convettivo-diffusivo di Stefan-Maxwell [9]:

$$\nabla \cdot (\rho_g u_g y_{gi}) - \nabla \cdot (\rho_g D_{gii} \nabla y_{gi}) - \nabla \cdot (\rho_g D_{gij} \nabla y_{gj}) = 0 \quad (4)$$

I valori delle diffusività  $D_{ij}$  della specie  $i$ -esima rispetto alla specie  $j$ -tesima sono tipicamente tabellati. Va osservato che in miscele ternarie come quelle in esame sono diversi dai valori delle corrispondenti diffusività binarie, a cui sono correlati da relazioni note solo in ipotesi di miscele fortemente diluite.

Possiamo scrivere due relazioni di chiusura per le frazioni molari:

$$\sum y_{gi} = 1 \quad (a)$$

$$x_{gw} = \frac{p_w^{sat}(T)}{p_g} \quad (b) \quad (\text{ipotesi di gas saturo di acqua})$$

L'ultima relazione è espressa in termini di frazioni molari indicate con  $x$ , mentre le altre equazioni sono scritte in termini di frazioni di massa, indicate con  $y$ . La relazione che consente di legare le due differenti formulazioni è la seguente:

$$x_{gi} = \frac{\frac{y_{gi}}{M_i}}{\sum_j^n \frac{y_{gj}}{M_j}} \quad (\text{dove } M_i \text{ si riferisce al peso molecolare della specie } i\text{-esima}).$$

Serve infine una relazione per esprimere la densità media della fase gassosa:

$$\frac{1}{\rho_g} = \sum \frac{y_{gi}}{\rho_{gi}}$$

dove le densità dei singoli gas sono date da:  $\rho_{gi} = \frac{p_g M_i}{RT}$

Come si vede le equazioni sono tutte accoppiate. Poiché esistono due relazioni per le frazioni molari della fase gassosa è possibile scrivere la (4) direttamente per l'ossigeno al catodo e l'idrogeno all'anodo. Si ricordi che tipicamente si ipotizza la presenza al catodo di ossigeno, acqua ed azoto ed all'anodo si ipotizza in luogo dell'azoto la presenza di CO derivante dal reforming del metano per la produzione di idrogeno. Ovviamente nel caso si rimuovesse l'ipotesi di perfetta umidificazione si dovrebbe utilizzare l'equazione di Stefan-Maxwell per due specie in ciascun elettrodo.

Mostriamo qui di seguito le equazioni relative al Main, per quanto concerne i diffusori. Il bilancio di massa e l'equazione di convezione-diffusione sono scalate con la porosità, mentre il bilancio del momento di q.m si riduce alla legge di Darcy.

Bilancio di massa:

$$\nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g u_g) = 0 \quad (5)$$

dove  $\epsilon_g$  rappresenta la porosità

Bilancio del momento della quantità di moto:

$$u_g = -\frac{k_p}{\mu_g} \nabla p_g \quad (6)$$

dove  $k_p$  rappresenta la permeabilità idraulica e  $\mu_g$  la viscosità.

Equazione di Stefan-Maxwell:

$$\nabla \cdot (\rho_g u_g y_{gi}) - \nabla \cdot (\rho_g D_{gii} \nabla y_{gi}) - \nabla \cdot (\rho_g D_{gij} \nabla y_{gj}) = 0 \quad (7)$$

Le diffusività effettive sono scalate in funzione della porosità mediante la correzione di Bruggemann:

$$D_{ij}^{eff} = D_{ij} * \varepsilon_g^{1.5}$$

Bilancio di energia:

$$\nabla \cdot (\rho_g \varepsilon_g u_g h_{tot} - \lambda_g^{eff} \nabla T_g) = \beta(T_s - T_g) \quad (8)$$

Con  $\beta$  coefficiente di scambio termico e  $\lambda_g^{eff}$  conducibilità termica effettiva funzione nota di quella dei gas e della matrice solida e della porosità.

Il termine a destra rappresenta il termine sorgente derivante dallo scambio termico tra la fase solida e gassosa. Si noti che la relazione è puntuale e pertanto presuppone che siano considerati volumi differenziali che possono contenere entrambe le fasi, come abbiamo accennato quando abbiamo mostrato l'effetto della sovrapposizione topologica dei diversi domini computazionali.

Come si è accennato in precedenza per i piatti bipolari l'unica variabile di interesse è la T, per cui si tratta di scrivere il bilancio di energia:

$$\nabla \cdot (\lambda_{gr} \cdot \nabla T_s) = 0 \quad (9)$$

con  $\lambda_{gr}$  conducibilità termica della matrice solida (in grafite)

Tale equazioni aggiunge nel Main un'ulteriore incognita che è data dalla distribuzione della T della fase solida. La tipica condizione al contorno assegnata sulla superficie esterna è di simmetria. In tal modo si simula uno stack indefinito di celle: (comunque questa è un' ipotesi ragionevole da simulazioni in letteratura [5])

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0$$

Passiamo ora alle equazioni relative al subdominio I:

Bilancio di energia nei diffusori: (con il noto significato dei termini)

$$\nabla \cdot (\lambda_s \cdot \nabla T_s) = \beta(T_g - T_s)$$

Termine sorgente per la potenza termica per unità di superficie nel layer catalitico:

$$\dot{Q} = \left[ \frac{T(-\Delta \bar{S})}{n_e F} + \eta_{act} \right] i \quad (10)$$

Nella (10) è evidente l'ipotesi di reazione reversibile, che fornisce il primo termine dove  $n_e$  rappresenta il numero di elettroni stechiometricamente coinvolti nella reazione e la differenza di entropia è coerentemente espressa in termini molari. Il secondo termine esprime la potenza termica di tipo ohmica (ma non lineare in i) derivante dalla caduta di tensione di attivazione della reazione ( $\eta_{act}$ ). Come è noto le perdite di attivazione agli elettrodi (polarizzazione) sono dovute al fatto che all'interfaccia elettrodo membrana si stabilisce un equilibrio dinamico caratterizzato da un doppio strato capacitivo ( $H^+$  dalla parte della membrana ed  $e^-$  dalla parte dell'elettrodo) a cui è associata una caduta di tensione tale da imporre una corrente netta nulla alla reazione di elettrodo. Perché la reazione possa procedere al netto è opportuno che venga applicata (nel caso specifico ciò avviene a spese della tensione totale di cella) una sovratensione, rispetto a quella presente sul capacitore. La relazione tra tale sovratensione e la densità di corrente ottenuta è altamente non lineare ma negli intorni dell'equilibrio (come nel caso di celle ad idrogeno) si può utilizzare la relazione approssimata di Tafel. In questa relazione vi è una dipendenza

diretta tra la sovratensione (che come detto nel nostro caso è una caduta di tensione) e la 'exchange current'  $i_o$  che risulta una misura in valore assoluto della velocità della reazione diretta (ed inversa) e quindi più in generale della cinetica della reazione al netto in esame. Ed è proprio per aumentare  $i_o$  e quindi diminuire la caduta di tensione di polarizzazione che si può agire sulla temperatura (aumentandola) e utilizzare come noto un catalizzatore. L'espressione più generale è data dall'equazione di Butler-Volmer, altamente non lineare. In prima approssimazione può essere pertanto utile riferirsi alla suddetta espressione di Tafel. L'espressione di  $i_o$  è generalmente data da relazioni sperimentali tabellate. Ma a rigore in essa compare la concentrazione effettiva delle specie reagenti. In tal senso il calcolo della potenza di polarizzazione non è nota fissando il valore di  $i$ , ma è funzione comunque del problema fluidodinamico generale.

$$i = i_o \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{act}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{act}\right) \right] \quad \text{Butler-Volmer}$$

$\alpha_a$  e  $\alpha_c$  si riferiscono alla reazione diretta ed inversa del singolo elettrodo e sono note sperimentalmente. (Si ricorda, per inciso, che l'effetto della sovratensione è trascurabile all'anodo) [10]

Sviluppando in serie di Taylor intorno ad  $i = 0$  e trascurando  $\alpha_c$  si ottiene la relazione di Tafel:

$$\eta_{act} = A \ln\left(\frac{i}{i_o}\right)$$

dove  $A$  è nota sperimentalmente e dipende linearmente da  $T$ , ma al netto prevale la dipendenza dalla  $T$  di  $i_o$ . Per l'espressione di  $i_o$  si ha:

$$i_o = i_o^{ref} \left( \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \right)^{\gamma_{O_2}} \left( \frac{C_{H^+}}{C_{H^+}^{ref}} \right)^{\gamma_{H^+}} \quad \gamma_{H^+} = 0.5 \quad \gamma_{O_2} = 1$$



Essendo costante la concentrazione dei protoni (data dal tipo di membrana e dalla sua frazione massica nel layer catalitico) si può assumere un riferimento tale che il relativo rapporto sia uno. Infine  $i_o$  di riferimento è a sua volta funzione secondo la classica legge di un processo attivato della  $T$ , dello sviluppo superficiale degli elettrodi, nonché del catalizzatore e della sua morfologia che ne influenza gli orbitali molecolari e quindi la sua attività chimica.

Si ricordi che per semplicità o si trascura la dipendenza della  $i_o$  dalla concentrazione delle specie reagenti, oppure la si fissa a priori per poi procedere con algoritmi iterativi. In ogni caso la determinazione della reale caratteristica V-I comporta il calcolo effettivo delle concentrazioni dei reagenti nel layer catalitico. E' questa la concentrazione che deve essere inserita nella legge di Nerst per calcolare la  $V$  effettiva di cella (perdite di concentrazione)[10].

Per quanto riguarda il bilancio termico nella membrana, con il noto significato dei simboli si ha:

$$-\nabla \cdot (\lambda_{mem} \cdot \nabla T) = \kappa i^2 \quad \kappa \text{ conducibilità protonica} \quad (11)$$

$$\vec{i} = -\kappa \nabla \phi \quad \phi \text{ potenziale elettrico}$$

Il subdominio II si riferisce come detto al trasporto di acqua liquida nei diffusori e nella membrana:

Bilancio (con il noto significato dei simboli) del momento della quantità di moto nei diffusori :

$$u_l = -\frac{k_p}{\mu_l} \nabla p_l$$

Bilancio del momento della quantità di moto nella membrana (equazione di Schogl):

$$u_l = \frac{\kappa_\phi}{\mu_l} z_f c_f F \nabla \phi - \frac{\kappa_p}{\mu_l} \nabla p_l$$

dove  $K_\phi$  è la permeabilità elettrica,  $Z_f$  è la valenza in valore assoluto della cariche fisse della specie ionomerica della membrana (per il Nafion +1) e  $C_f$  ne rappresenta la concentrazione (nota e costante).

L' equazione di Schogl esprime la dipendenza della velocità dell'acqua da un termine convettivo funzione di  $P$  e da un termine di campo che agisce direttamente sui protoni mobili, derivante dalla Nerst-Planck, e che è correlato al flusso di acqua e quindi alla sua velocità attraverso un coefficiente (qui inglobato nella permeabilità elettrica) che tiene conto dell'electro-osmotic drag.(tipicamente ogni protone trasporta nel Nafion perfettamente idratato 2.5 molecole di acqua)

Il bilancio di massa nei diffusori e nella membrana è dato dalla banale relazione di solenoidalità del campo di velocità:

$$\nabla \cdot \mathbf{u}_l = 0 \quad (12)$$

Infine per il subdominio III si tratta di scrivere, dalle relazioni di Maxwell:

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (\text{essendo nulla la densità media di carica}) \quad (13)$$

Per quanto riguarda le condizioni al contorno innanzitutto nella direzione  $z$  di tutte le interfacce si possono assumere condizioni di simmetria considerando un numero infinito di canali.

Per quanto riguarda il Main si assumono per i canali di alimentazione i valori di ingresso di  $u$ ,  $T$  ed  $y_i$ . Per tenere conto della  $i$  assegnata il valore di  $u$  va comunque legato da semplici considerazioni di bilancio alla suddetta densità di corrente  $i$  :

$$u_{in} = \zeta \frac{i}{nF} A_{MEA} \frac{1}{x_{i,in}} \frac{RT}{P_{in}} \frac{1}{A_{ch}}$$

dove  $A_{MEA}$  è l'area della membrana e  $A_{ch}$  quella dei canali mentre il termine  $\zeta (>1$ , tipicamente 3) tiene conto del rapporto di alimentazione rispetto a quello strettamente stechiometrico. Infatti per motivi di flessibilità di funzionamento e di stabilità la cella non

può essere troppo prossima alla semplice alimentazione stechiometrica, che porterebbe fra l'altro il sistema a trovarsi in condizioni di  $V$  troppo basse per le cadute di concentrazione. (Stiamo studiando la regione tipica di funzionamento di una cella, quella cioè centrale della curva  $V-I$  dove domina il comportamento ohmico della membrana, la pendenza non è eccessiva e si trova il massimo della potenza erogata)

La pressione in genere si assegna all'ingresso dei canali, o per sicurezza la si fissa direttamente all'uscita al valore imposto, liberandosi in tal modo della caduta negli stessi, (non significativa dalla letteratura [5]). Per i reagenti si può assumere una assegnata condizione di flusso in uscita dai canali che presupponga ad esempio flusso nullo così come per il gradiente della velocità per l'instaurarsi di un profilo perfettamente sviluppato. Per quanto riguarda la MEA si può assumere ad esempio per tutte le specie trasportate la condizione di tubo di flusso:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = 0 \quad \text{lungo i bordi di normale } x.$$

All'interfaccia layer catalitico-diffusore si equaglia il flusso, in direzione  $y$  dei reagenti ai termini di scomparsa.

All'interfaccia layer catalitico catodico-membrana il flusso di acqua è uguale alla formazione di acqua per unità di superficie e di tempo.

All'interfaccia anodica il flusso di acqua vapore entrante è uguale al flusso di acqua nella membrana. Le espressioni da considerare sono: ( $S_i$  rappresenta la massa generata per unità di superficie e di tempo della specie  $i$ -esima)

$$S_{H_2} = -\frac{M_{H_2}}{2F}i \quad S_{O_2} = -\frac{M_{O_2}}{4F}i \quad S_{H_2O(l)} = \frac{M_{H_2O}}{2F}i$$

Per il subdominio I si può assumere, semplificando notevolmente il problema, l'ipotesi di adiabacità verso l'esterno (ipotesi non forte per fuel cell di piccola potenza come si è visto in letteratura con altre simulazioni numeriche [5]):

$$\frac{\partial T}{\partial n} = 0$$

Per il subdominio II all'interfaccia canali-diffusore la pressione del liquido è posta pari alla  $P$  desiderata, ad esempio quella imposta per la stessa fase gassosa . Si osservi comunque che il valore puntuale della pressione nei diffusori per la fase gassosa e quella liquida segue equazioni differenti per cui vale in ogni caso la tipica assunzione del monofase di considerare separate l'acqua gassosa e quella liquida.

Per il subdominio III si può fissare il potenziale nullo ad esempio all'anodo assumendo comportamento ohmico :

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} = -\frac{1}{\kappa} i$$

In alternativa alla semplice ipotesi di comportamento ohmico sono stati proposti modelli che analizzano in dettaglio il layer catalitico catodico (non assumendolo cioè come pozzo o sorgente privo di spessore). In particolare per una tipica interfaccia Nafion E.TEK si è trovata un'espressione della caduta di potenziale al suo interno che può essere assunta valida anche all'interfaccia con la membrana stessa fornendoci così una condizione al contorno: (con il noto significato dei simboli) [11,12]

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} = -\frac{1}{\kappa} [i - F c_f u_y]$$

## Modello 1-D isoterma in assenza di perfetta umidificazione della membrana

In figura 2 è mostrato lo schema semplificato assunto per descrivere il funzionamento della cella:

(la temperatura è costante ed imposta dalla corrente dei gas di alimentazione e la superficie è assunta unitaria)

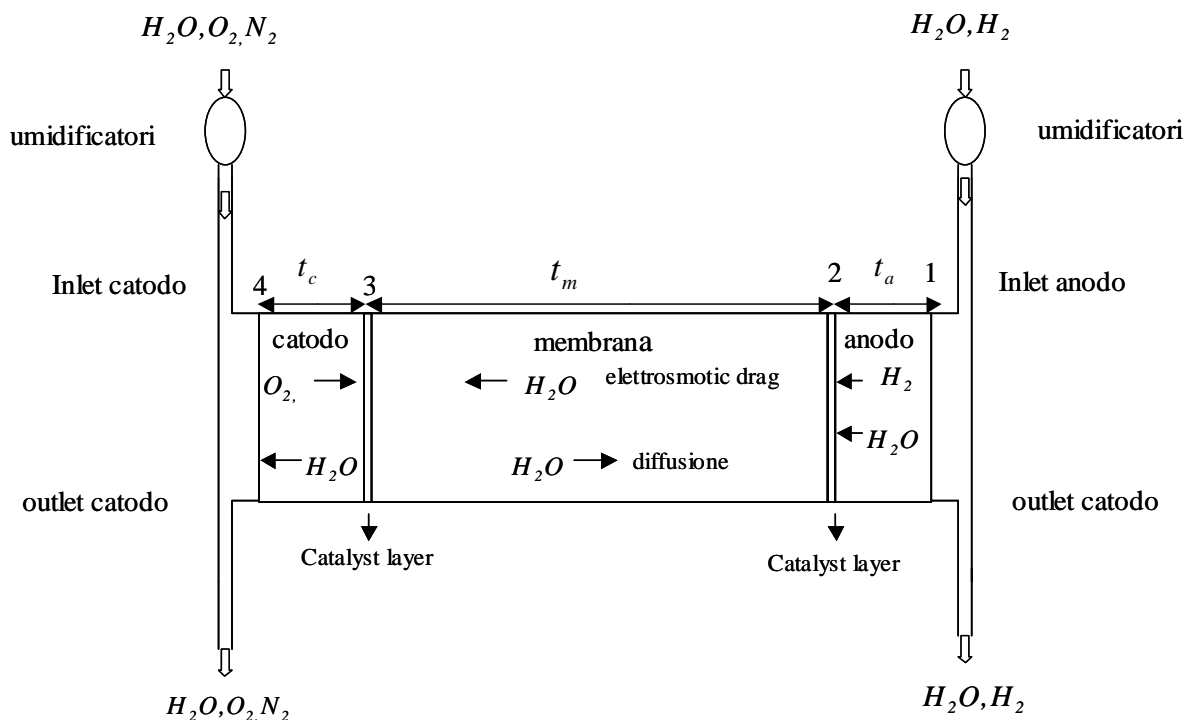


Fig 2. Descrizione della cella e della relativa alimentazione

Si suppone che i canali di alimentazione (compresi tra l'inlet e l'outlet dei singoli elettrodi) siano in condizione di perfetta umidificazione, per effetto dell'azione degli stessi umidificatori. Da un bilancio di massa sui flussi all'inlet ed all'outlet si ottengono le

espressioni per i flussi entranti nella cella in corrispondenza delle interfaccie 1 e 4. Si fissa la densità di corrente  $J$  ed in funzione di questa si scrivono i flussi stechiometrici dei reagenti:

$$I = J / 2F = N_{H_2,1} = 2N_{O_2,4} = N_{wA} / \alpha = N_{wC} / (1 + \alpha) \quad (14)$$

I pedici 1 e 4 nell'espressione dei flussi molari si riferiscono e alle interfaccie 1 e 4 , ovviamente omogenee nell'ipotesi di monodimensionalit. Analogamente i pedici A e C fanno riferimento alle medesime interfaccie anodiche e catodiche. Il coefficiente  $\alpha$  si riferisce alla frazione di flusso di acqua che entra all'anodo rispetto al flusso di idrogeno ed è intrinsecamente definito relazione (14). Le frazioni molari di acqua vapore in corrispondenza degli inlet (indicati con I) anodici e catodici sono date come detto dall'ipotesi di saturazione:

$$x_{wA}^I = P_A^{Sat} / P_A; x_{wC}^I = P_C^{Sat} / P_C$$

Da semplici bilanci di massa sui flussi si ha:

$$N_{wA}^I - N_{wA}^l = N_{wA} : \frac{\nu_H x_{wA}^I I}{1 - x_{wA}^I} - \frac{(\nu_H - 1)x_{wl} I}{(1 - x_{wl})} = \alpha I \quad (15)$$

dove con l è indicato l'outlet e  $\nu_H = N_{H_2}^I / N_{H_2,1}$  rappresenta il coefficiente imposto di alimentazione sovrastechiometrica di idrogeno su cui si è detto nel precedente paragrafo. Analogamente si introduce il coefficiente relativo all'alimentazione di ossigeno:

$$\nu_O = N_{O_2}^I / N_{O_2,1}$$

Sempre da bilanci di massa si ha al catodo:

$$N_{wC}^I = \frac{\nu_O x_{wC}^I I}{2(1 - x_{wC}^I)x_{ON}}; N_O^I = \frac{\nu_O I}{2}; N_N^I = \frac{\nu_O I(1 - x_{ON})}{2x_{ON}} \quad (16)$$

$$x_O^I = (1 - x_{wC}^I)x_{ON}$$

con  $x_{ON}$  frazione molecolare di ossigeno imposta a monte dell'umidificatore. Da bilanci di massa all'anodo si ha:

$$N_{wC}^L = N_{wC}^I + (1 + \alpha)I; N_O^L = \frac{(\nu_O - 1)I}{2}; N_N^L = \frac{\nu_O I(1 - x_{ON})}{2x_{ON}} \quad (17)$$

Calcolando per differenza tra inlet ed outlet i flussi di ingresso alle interfaccie 1 e 4 dei singoli componenti e rapportandoli al relativo flusso totale ottenuto banalmente dalla loro somma si hanno i valori delle frazioni molari alle medesime interfaccie : (ad esempio quelle indipendenti)

$$x_{w4} = \frac{x_{wC}^I \nu_O + 2(1 + \alpha)(1 - x_{wC}^I)x_{ON}}{\nu_O + (2\alpha + 1)(1 - x_{wC}^I)x_{ON}} \quad (18)$$

$$x_{O4} = \frac{(\nu_O - 1)(1 - x_{wC}^I)x_{ON}}{\nu_O + (2\alpha + 1)(1 - x_{wC}^I)x_{ON}} \quad (19)$$

$$x_{w1} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad (20)$$

La diffusione dei gas negli elettrodi è espressa con la relazione di Stefan-Maxwell di cui qui viene data una formulazione differente (ma equivalente) rispetto al paragrafo precedente in quanto è maggiormente funzionale alle specifiche esigenze: (si osservi che la

direzione di z positivo è in entrambi gli elettrodi scelta entrante e che si è assunto nullo il termine convettivo poiché in questo caso non si alimentano i gas con una differente P totale)

$$\frac{dx_i}{dz} = RT \sum_j \frac{x_i N_j - x_j N_i}{PD_{ij}} \quad (21)$$

$$PD_{AB} = a \left( \frac{T}{\sqrt{T_{crA} T_{crB}}} \right)^b (p_{cA} p_{cB})^{1/3} (T_{crA} T_{crB})^{5/2} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \epsilon^{3/2}$$

dove  $\epsilon$  è la porosità,  $a$  e  $b$  sono sperimentali  $P_{ci}$  e  $T_{cri}$  sono la pressione e la temperatura critiche della specie i-esima.

Esplicitando le (21) si ha:

$$\frac{dx_O}{dz} = \frac{RTI}{P_C} \left[ \frac{x_O(1+\alpha) + 0.5x_{WC}}{D_{WO}} + \frac{1 - x_{WC} - x_O}{D_{ON}} \right] \quad (21.a)$$

$$\frac{dx_{WC}}{dz} = -\frac{RTI}{P_C} \left[ \frac{x_O(1+\alpha) + 0.5x_{WC}}{D_{ON}} + \frac{(1 - x_{WC} - x_O)(1+\alpha)}{D_{WN}} \right] \quad (21.b)$$

$$\frac{dx_{wA}}{dz} = \frac{RTI}{P_A D_{WH}} [x_{wA}(1+\alpha) - \alpha] \quad (21.c)$$

In tali equazioni la frazione molare di azoto è calcolato per differenza, mentre il relativo flusso negli elettrodi è nullo ipotizzando l'assenza di cross-over e non essendo reattivo. Si noti che nella (21) ogni specie contribuisce a definire il profilo di frazione molecolare della specie i-esima attraverso due termini. Uno in cui la specie j-tesima compare come flusso  $N_j$  ed un altro in cui la sua frazione molare è moltiplicata per il flusso  $N_i$ ; tale ultimo termine è l'unico che compare per l'azoto.



Per quanto riguarda il trasporto di acqua liquida all'interno della membrana si ha, per il termine diffusivo:

$$N_{w,dif} = \frac{-D'c_w}{RT} \nabla \mu = \frac{-D'c_w}{RT} \nabla (RT \ln(a)) = -D'c_w \frac{d \ln a}{d\lambda} \frac{d\lambda}{dz} = -\frac{\rho_{dry}}{M_m} D_\lambda \frac{d\lambda}{dz}$$

Dove  $a$  rappresenta l'attività,  $\rho_{dry}$  la densità secca della membrana,  $M_m$  il peso equivalente definito come il rapporto tra il peso della membrana e le moli di gruppi ionici fissi presenti,  $\mu$  il potenziale chimico,  $D'$  il coefficiente di intradiffusione dell'acqua ricavabile ad esempio con l'ausilio della tecnica NMR e  $c_w$  è la concentrazione di acqua. L'ultima uguaglianza definisce il coefficiente  $D_\lambda$  che comprende moltiplicativamente il coefficiente di intradiffusione, presentandone la tipica dipendenza di tipo Arrhenius dalla  $T$ . Infine  $\lambda$  è definito come il numero di molecole di acqua rispetto alle moli di gruppi ionici fissi ed è funzione dell'attività dell'acqua all'interno della membrana.

Per avere il flusso totale si deve considerare anche il termine di campo derivante dal trascinamento per electro-osmotic drag qui espresso con la tipica relazione semiempirica del Nafion attraverso il coefficiente sperimentale  $\eta_{drag}$  definito come il numero di molecole di acqua che si muovono per protone in assenza di termini diffusivi e convettivi in condizioni di massima idratazione della membrana, ovvero di equilibrio con la fase liquida. L'effettivo valore in corrispondenza del reale stato di idratazione è poi ottenuto, attraverso una relazione semiempirica moltiplicando per  $\frac{\lambda}{22}$  [13]:

$$N_w = \alpha I = \eta_{drag} \left( \frac{2I}{22} \right) \frac{\lambda}{22} - \frac{\rho_{dry}}{M_m} D_\lambda \frac{d\lambda}{dz} \quad (23)$$

$$\eta_{drag} = 2.5 \pm 0.2$$

Si ottiene così, esplicitando la (23) in  $\frac{d\lambda}{dz}$  :

$$\frac{d\lambda}{dz} = \left[ 2\eta_{drag} \frac{\lambda}{22} - \alpha \right] \frac{IM_m}{\rho_{dry} D_{\lambda}(\lambda)} \quad (24)$$

La procedura risolutiva è molto semplice. Sono innanzitutto note sperimentalmente, da misure di assorbimento, le relazioni che legano il grado di idratazione  $\lambda$  all'attività dell'acqua e si ipotizza alle interfacce elettrodi-membrana 3 e 2 di figura 2 l'equilibrio termodinamico tra l'acqua presente in fase vapore negli elettrodi (dove l'attività è data dal rapporto tra la pressione parziale e la tensione di vapore) e quella liquida nella membrana. Si integrano pertanto le (21.a e 21.b) simultaneamente al catodo e la (21.c) all'anodo in funzione di  $\alpha$  lungo lo spessore dei relativi elettrodi a partire dalle condizioni al contorno alle interfacce 1 e 4. Si ricavano così le espressioni per la frazione molecolare di acqua in fase vapore da cui si calcola la corrispondente attività in fase vapore. Dall'ipotesi di equilibrio si ricavano le  $\lambda$ , in funzione di  $\alpha$ , alle interfacce 3 e 2. Infine si integra, sempre in funzione di  $\alpha$  l'equazione del trasporto di acqua liquida (24) nella variabile  $\lambda$  a partire da una delle due condizioni al contorno all'interfaccia 3 o 2 e si ricava il valore di  $\lambda$ , sempre in funzione di  $\alpha$ , all'altra. Tale valore si uguaglia poi a quello ricavato integrando (in funzione di  $\alpha$ ) la corrispondente equazione (21) agli elettrodi e si ricava così l'unica incognita  $\alpha$ . Il sistema in esame ammette una soluzione analitica e pertanto si è scelto tale approccio risolutivo, tuttavia è chiaro che tale sistema, eventualmente reso più complesso da altre assunzioni, può essere risolto in modo iterativo assumendo ad esempio  $\alpha$  e procedendo per tentativi.

Per il calcolo della caratteristica V-I si deve calcolare la caduta resistiva della membrana, osservando che la conducibilità protonica è funzione del grado di idratazione come si può ricavare da misure di spettroscopia di impedenza in condizioni controllate di umidità.

Pertanto integrando lungo lo spessore della membrana si ha:  $R_m = \int_0^{t_m} \frac{dz}{\sigma(\lambda)}$  dove  $R_m$

rappresenta la resistenza per unità di superficie. (Da cui si ottiene moltiplicando per  $S$  la  $R_m$  totale della membrana)

Si devono inoltre calcolare le cadute di tensione di attivazione (polarizzazione). Tipicamente si trascurano (come mostra un'ampia letteratura [14]) tali termini all'anodo

dove la reazione ha una cinetica di due ordini di grandezza maggiore e si utilizza la relazione approssimata di Tafel al catodo (qui esplicitata in termini di pressioni parziali rispetto al precedente paragrafo):

$$J = J_0 P_C \frac{x_{O_3}}{1 - x_{liq}} \exp\left[\frac{0.5F}{RT} \eta\right]$$

dove  $\frac{x_{O_3}}{1 - x_{liq}}$  esprime il fatto che se la pressione parziale di H<sub>2</sub>O all'interfaccia 3, dove si ipotizza concentrato il layer catalitico, risulta maggiore della tensione di vapore parte dell'acqua è presente in fase liquida (la cui frazione molare è ricavabile per differenza rispetto a quello che uguaglia la tensione di vapore) e di fatto questo innalza l'effettiva frazione molare di O<sub>2</sub> all'interfaccia catalitica. Si è osservato comunque in letteratura che  $x_{liq}$  è molto basso e quindi la correzione qui introdotta non è molto significativa. Infine si ricava la caratteristica V-I:

$$V_{cell} = V_{oc} - R_m J - \eta \quad (25)$$

dove la  $V_{oc}$  è ricavabile dalla legge di Nerst in cui a rigore si inseriscono i valori di concentrazione effettivamente presenti sui layer catalitici (interfacce 3 e 2), in modo da tener conto delle cadute di concentrazione.

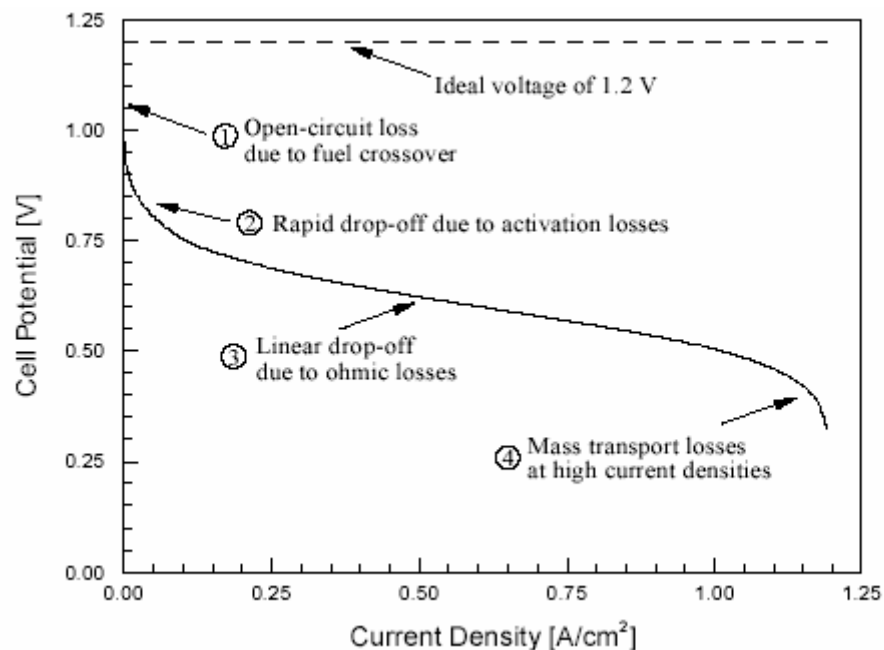


Fig 3. Curva tensione-corrente e regioni caratteristiche

In figura 3 è mostrata una tipica caratteristica di una PEM small fuel cell. Come si vede è possibile individuare tre tipiche zone.

La regione a bassa densità di corrente è caratterizzata dalla caduta netta dovuta alla polarizzazione, nonché al salto ad  $i=0$  dovuto al fuel cross-over in base al quale è come se ci fosse uno shift del reale zero di corrente infatti anche ad  $i=0$  vi è di fatto un passaggio di corrente non utilizzabile dal carico esterno ma regolato comunque dall'energia di attivazione (Tafel). In altri termini il passaggio di una molecola di  $H_2$ , che equivale al passaggio di  $2 e^-$ , determina comunque una caduta di polarizzazione in quanto va a reagire all'altro elettrodo. La regione centrale, a cui corrisponde il tipico utilizzo, è dominata dalla caduta ohmica (quasi lineare) della membrana in quanto la reazione è ormai avviata e sostenuta dalla carica accumulata sul double layer capacitivo. L'ultima regione è caratterizzata dalla netta caduta di concentrazione derivante dall'impossibilità per il sistema di sostenere una così elevata densità di corrente. Si ricordi che modelli bifasici [7] mostrano l'esistenza di una corrente limite in corrispondenza della quale negli elettrodi viene raggiunta una velocità di produzione di acqua superiore alla velocità di asportazione

che determina un transitorio dopo il quale si ha la formazione di acqua allo stato liquido. In tale situazione diviene più difficile la diffusione dell'ossigeno e parte del catalizzatore è inutilizzato, ciò contribuisce ulteriormente alla caduta di concentrazione.(flooding)

In conclusione è opportuno considerare che la curva potenza-corrente, banalmente ricavabile da quella tensione-corrente è caratterizzata da un massimo proprio in corrispondenza della regione ohimica, quella delle applicazioni.

## Riferimenti bibliografici

- [1] Sukkee Um,C.Y Wang,and K.S. Chen J. Electrochemical Society Vol 147(12) 4485-4493 (2000)
- [2] <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-05152001-134206/unrestricted/etd.pdf>
- [3] J.Ross Macdonald, Ed John Wiley & Sons: Impedance Spectroscopy (1987)
- [4] Ralph E.With, J.O'M. Bocris, Brian E. Conway, Ernest Yeager, Ed Plenum Press: Comprehensive Treatise of Elettrochemistry Volume 8
- [5] <http://www.iesvic.uvic.ca/library/publications/Dissertation-Berning.pdf>
- [6] T.E Sprinter,T.A Zawodzinski, and S.Gottesfeld, J.Electrochemical Society Vol 138, No 8, August 1991 (2334-2341)
- [7] Z.H.Wang,C.Y. Wang.K.S. Chen Journal of Power Sources 94 (2001) 40-50
- [8] C.Y. Wang Handbook of Fuel Cells volume-Fundamentals, Technology and Applications (2003) Volume 3 , Part 3, pp 337-347, Ed John Wiley
- [9] R.B.Bird, W.E. Stewart,E.N Lightfoot, Transport Phenomena, John Wiley, (1960)
- [10] J.Larminie, A.Dicks, Ed Wiley, LTD: Fuel Cell System Explained
- [11] D. M. Bernardi and M. W. Verbrugge, AIChE J., 37(8):1151–1163, 1991.
- [12] D. M. Bernardi and M. W. Verbrugge, J. Electrochem. Soc., 139(9):2477–2491, 1992.
- [13] <http://www.iesvic.uvic.ca/library/publications/16ComputationalPaper.pdf>
- [14] N.Wagner, J. Appl. Electrochem. 32, 859-863 (2002)

## Appendice II

### Modello di una DMFC al metanolo allo stato liquido

Il modello proposto è stato presentato da Z.H. Wang e C.Y. Wang. [1] La caratteristica essenziale di tale formulazione (che per semplicità assume l'isotermicità ed è 2D) risiede nel fatto che esso fa riferimento ad un sistema a due fasi (liquido-gas). Questo approccio è generalizzabile al trasporto in mezzi porosi per sistemi multifase non isotermini e 3D sulla base di una teoria presentata dallo stesso Wang e che verrà proposta nelle sue linee essenziali per la piena comprensione del modello in esame in appendice. Va da sé che tale approccio in linea di principio è applicabile anche allo studio di celle ad idrogeno, in cui nei precedenti modelli si è preferito insistere in un caso sulla non isotermicità e nell'altro sulla non perfetta umidificazione della membrana. Le comuni celle al metanolo non presentano come è noto quest'ultimo problema in quanto per ridurre il cross-over dello stesso all'anodo si alimenta con soluzioni di metanolo in acqua. Questo consente di eliminare il drying dell'elettrodo, connesso al trascinamento elettroosmotico dell'acqua.

Uno degli aspetti essenziali di tale modellazione consiste nella ricerca di range di concentrazioni di metanolo all'anodo, che consentano un compromesso tra il cross-over dello stesso, che comporta una caduta di tensione associata alla cosiddetta corrente a vuoto e le cadute di concentrazione dovute alla limitata concentrazione di alimentazione.

Le simulazioni condotte da Wang mostrano, (in buon accordo con i dati sperimentali da essi stessi presentati) come il problema del cross-over del metanolo sia in ogni caso significativo già per concentrazioni intorno ad 1M. L'effetto di caduta di prestazioni della cella diventa comunque drammatico intorno ai 2M quando si raggiunge la corrente limite dovuta all'alimentazione di  $O_2$  che risulta completamente consumato dal metanolo parassita al catodo. Il modello dimostra inoltre attraverso le simulazioni numeriche che la presenza di fase gassosa negli elettrodi è significativa nel trasporto di metanolo in quanto la diffusività dello stesso in fase gassosa è quattro ordini di grandezza superiore che in fase liquida.

In figura 1 è schematizzato il modello 2 D della cella:

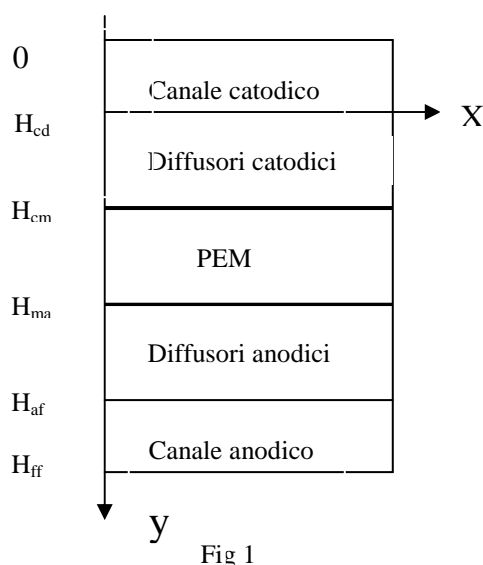


Fig 1

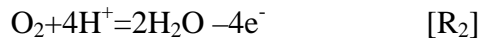
Il modello considera i layers catalitici (assunti di spessore trascurabile), come pozzi o sorgenti per le specie reagenti. La cella è suddivisa in due subdomini : un subdominio poroso (diffusori e PEM) ed i canali di flusso. Vengono di conseguenza presentati due modelli, integrati tra loro con le relative condizioni al contorno, per i due differenti subdomini computazionali.

Prima di sviluppare le equazioni relative alla fluidodinamica del sistema in esame, premettiamo le due equazioni elettrochimiche che caratterizzano la cella. Nel presente lavoro non si è ritenuto opportuno entrare nel dettaglio di tutti i complessi stadi intermedi che regolano le due semireazioni di ossido riduzione, sulla cui evoluzione non esiste fra l'altro ancora una piena comprensione, anche perché essa risulta fortemente influenzata dalla morfologia e dal tipo di catalizzatore. Esiste in ogni caso una vasta casistica sperimentale che ha consentito per il modello in esame di determinare (Ren ed altri) l'ordine delle due reazioni di ossido-riduzione in funzione di parametri macroscopici del modello (concentrazione e quantità di fase liquida).

Al layer catalitico anodico il metanolo è ossidato:



Al layer catalitico si ha la riduzione dell'ossigeno:



Inoltre al layer catodico ha luogo anche l'ossidazione parassita del metanolo secondo il primo meccanismo reattivo, che coinvolge per il bilancio complessivo di carica anche la corrispondente semireazione dell'ossigeno, senza che ad essa sia associata una circolazione elettronica sul circuito esterno.

## Regioni porose

Equazione di continuità (bilancio di massa) per l'intero sistema bifase:

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (1)$$

Dove  $\varepsilon$  rappresenta il grado di porosità,  $\rho$  la densità dell'intero sistema bifase e  $\mathbf{u}$  è il vettore della velocità media del sistema bifase. L'equazione si ottiene come banale estensione del bilancio di massa per sistemi non porosi, considerando che nel termine di flusso vi è una restrizione dettata dalla porosità. Se nella (1) non consideriamo la porosità nel secondo termine si fa riferimento alla velocità Darciana (vedi appendice).

Bilancio della quantità di moto per l'intero sistema bifase:

$$\mathbf{u} = -\frac{K}{\mu}(\nabla p + \rho_k \mathbf{g}) + \frac{\xi M \mathbf{I}_e}{\rho F} \quad (2)$$

Dove  $K$  è la permeabilità,  $\mu$  la viscosità media,  $p$  la pressione,  $\mathbf{g}$  il vettore accelerazione di gravità,

$F$  la costante di Faraday (pari al prodotto tra la carica in modulo dell'elettrone ed il numero di molecole per mole),  $M$  il peso molecolare medio del sistema,  $\mathbf{I}_e$  la corrente,  $\rho_k$  la densità



cinetica e  $\xi$  il coefficiente medio di electroosmotic drag, sul cui significato fisico si è detto nei precedenti modelli della cella. Si tornerà nell'appendice in dettaglio sul significato fisico della densità cinetica. In questa sede è opportuno ricordare come l'equazione (2) esprime una generalizzazione della legge di Darcy (primo termine in parentesi) in cui la densità cinetica tiene conto della differente velocità relativa tra le due fasi. La velocità media dipende ovviamente anche da una componente additiva dovuta all'electroosmotic drag. Si ricorda a tal proposito che  $M = \sum_k X^k M^k$  e che

$$\xi = \frac{\sum_k \xi^k M^k}{M}$$

I pesi molecolari si riferiscono ai fluidi (metanolo, protoni, acqua, CO<sub>2</sub> sviluppata) che riempiono i pori, ma considerando la soluzione diluita in metanolo,  $M$  è praticamente il peso molecolare dell'acqua pura. Per comprendere a pieno il termine di trascinamento si osservi che  $\frac{I_e}{F}$  è il numero di moli di H<sup>+</sup> che passa per unità di tempo (uguale a quello di e<sup>-</sup>).

Inoltre il prodotto  $\xi M = \sum_k \xi^k M^k$  fornisce, passando per i pesi molecolari la massa

totale che attraversa la cella per unità di tempo, derivante dalla corrente. Pertanto considerando che il flusso di massa è dato da  $\rho u$  si ottiene il termine presente nella (2).

Dalla relazione presente nella (2) si capisce il significato di  $\xi^k$ . Esso esprime al variare della specie k-esima il numero di molecole trascinate dall'H<sup>+</sup>. (In particolare risultando 1 per l'H<sup>+</sup> stesso). Poiché la soluzione del feed è diluita in metanolo, anche il coefficiente di trascinamento medio può essere considerato in prima approssimazione pari a quello dell'acqua (su cui esiste una vasta casistica sperimentale in funzione del grado di umidità per il Nafion). In tal senso il cross-over del metanolo di natura elettroosmotica è considerato equivalente agli effetti convettivi derivanti dall'effetto sulla  $u$  media dell'elettroosmotic drag dell'acqua.

L'ultima equazione è quella relativa alla conservazione delle specie:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon \rho C^k) + \nabla \cdot (\gamma_c \rho u C^k) = \nabla \cdot (\rho_l D_{l,eff}^k \nabla C_l^k + \rho_g D_{g,eff}^k \nabla C_g^k) - \nabla \cdot [(C_l^k - C_g^k) J_l] + \dot{m}^k \quad (3)$$

La (3) si applica al metanolo, l'acqua l'ossigeno e il diossido di carbonio. I primi tre termini descrivono l'accumulo, la convezione e la diffusione per la specie k-esima. Nel termine convettivo si annida l'electroosmotic drag derivante dall'espressione per u media della (2). Il coefficiente  $\gamma_c$  esprime il fattore di advection correction su cui si tornerà nell'appendice. Il termine diffusivo considera la diffusione in fase liquida e gassosa ed i relativi coefficienti di diffusione a sono:

$$D_{l,eff}^k = (\epsilon s)^{t_l} D_l^k$$

$$D_{g,eff}^k = [\epsilon(1-s)]^{t_g} D_g^k$$

dove s rappresenta la frazione di fase liquida e  $t_l$  e  $t_g$  sono i coefficienti di tortuosità assunti uno nei diffusori e 1.8 nella membrana. Il terzo termine è tipico di sistemi bifase ed esprime il trasferimento di specie causato dal moto relativo tra la fase liquida e quella gassosa. Su questo si tornerà in dettaglio nell'appendice. Si noti comunque che se la specie k-esima ha la stessa concentrazione nelle due fasi tale termine è nullo, in quanto in tal caso tale moto relativo non ha alcun effetto sul trasporto della specie (si pensi ad esempio a cosa accade in un ottica Lagrangiana).

Il termine di flusso  $J_l$  è il flusso di fase liquida rispetto alla velocità media del sistema

bifase ed è dato (appendice) da: 
$$J_l = \frac{\lambda_l \lambda_g K \rho}{\mu} [\nabla p_c + (\rho_l - \rho_g)g]$$

dove  $\lambda_g$  e  $\lambda_l$  rappresentano le mobilità relative e  $p_c$  è la pressione di capillare.

L'ultimo termine esprime il termine sorgente ed è fornito dalle due semireazioni elettrochimiche secondo il seguente schema:

$$\text{ad } H_{cm} \text{ si ha } \dot{m}^k = \frac{M^k}{F} \left[ \frac{S_{R1}^K}{n_{R1}} I_p + \frac{S_{R2}^K}{n_{R2}} (I + I_p) \right]$$

dove  $n_{R1}$  e  $n_{R2}$  rappresentano gli elettroni coinvolti nelle reazioni  $R_1$  e  $R_2$  e i coefficienti  $S^k$  si riferiscono ai coefficienti stechiometrici (in segno) di modo che i rapporti che

premultiplicano le correnti/F forniscono il numero di moli consumate o prodotte per unità di tempo.  $I_p$  è la corrente parassita prodotta dal metanolo che reagisce al catodo.

$$\text{ad } H_{\text{ma}} \text{ si ha } \dot{m}^k = \frac{M^k}{F} \frac{S_{RI}^K}{n_{RI}} I$$

Si ricordi che la corrente  $I_p$  è legato al flusso di metanolo attraverso la membrana dalla relazione:

$$I_p = - \frac{(j_{MeOH})_{y=H_{cm}}}{M^{MeOH}} 6F$$

Il segno meno nasce dal fatto che si sta considerando la corrente derivante dagli elettroni.

Il flusso di metanolo è dato dall'espressione:

$$(j^{MeOH})_{y=H_{cm}} = (\rho_l u_l C_l^{MeOH} - \rho_l D_{l,eff}^{MeOH} (\frac{\partial C_l^{MeOH}}{\partial y})_{y=H_{cm}})$$

Il primo termine tiene conto del trasporto convettivo derivante dai gradienti di pressione e dall'electro-osmotic drag, il secondo è il contributo diffusivo. Il calcolo viene effettuato all'interfaccia a cui si ha la reazione del metanolo. Si sta inoltre trascurando il trasporto di metanolo in fase gassosa.

Per comprendere appieno il modello in esame è opportuno premettere le definizioni dei parametri della miscela.

Densità	$\rho = \rho_l s + \rho_g (1 - s)$
---------	------------------------------------

Concentrazione	$\rho C = \rho_l C_l s + \rho_g C_g (1 - s)$
----------------	--

Velocità	$\rho u = \rho_l u_l + \rho_g u_g$
----------	------------------------------------

Densità cinetica	$\rho_k = \rho_l \lambda_l(s) + \rho_g \lambda_g(s)$
------------------	--

Viscosità	$\mu = \frac{\rho_l s + \rho_g (1 - s)}{\left( \frac{k_{rl}}{v_l} \right) + \left( \frac{k_{rg}}{v_g} \right)}$
-----------	---

Coefficiente di diffusione

$$\rho D^k = \rho_l s D_l^k + \rho_g (1-s) D_g^k$$

Coefficiente di “advection ”

$$\gamma_c = \frac{\rho(\lambda_l C_l^k + \lambda_g C_g^k)}{\rho_l s C_l^k + \rho_g (1-s) C_g^k}$$

Mobilità relative

$$\lambda_l(s) = \frac{k_{rl}/v_l}{k_{rl}/v_l + k_{rg}/v_g} ; \lambda_g(s) = 1 - \lambda_l(s)$$

Velocità delle fasi

$$\rho_l u_l = j_l + \lambda_l \rho u$$

$$\rho_g u_g = -j_l + \lambda_g \rho u$$

Si ricordi che  $j_l$  risulta funzione della  $p_c$  (Si veda l'appendice):

$$j_l = \frac{\lambda_l \lambda_g K \rho}{\mu} [\nabla p_c + (\rho_l - \rho_g) g]$$

Sul significato fisico dei parametri qui mostrati si tornerà nell'appendice.

Vengono di seguito mostrate le relazioni costitutive per le permeabilità relative per la fase liquida e gassosa e per la pressione di capillare

$$k_{rl} = s^3$$

$$k_{rg} = (1-s)^3$$

$$p_c = \sigma \cos \theta \left( \frac{\varepsilon}{K} \right)^{1/2} [1.417(1-s) - 2.120(1-s)^2 + 1.263(1-s)^3]$$

$\theta > 90^\circ$  per superficie idrofoba.

## Condizioni di equilibrio

In un sistema bifase gas-liquido si assume l'equilibrio termodinamico all'interfaccia .

Al diffusore anodico si assume che il gas è saturo d'acqua e di vapori di metanolo.

$$C_{g,sat}^{H_2O} = \frac{M^{H_2O} P_v^{H_2O}(T)}{\rho_g RT}$$

dove  $C$  rappresenta la frazione massica e  $P_v^{H_2O}$  è la tensione di vapore dell'acqua.

Per il metanolo si assume la legge di Henry

$$P_v^{MeOH} = k_H \chi_l^{MeOH}$$

dove  $P_v^{MeOH}$  è la tensione di vapore del metanolo.

La  $\chi_l^{MeOH}$  è la frazione molare in fase liquida del metanolo, per convertirla in frazione massica, considerando che la soluzione è diluita, si ha

$$\chi_l^{MeOH} \cong \frac{M^{H_2O}}{M^{MeOH}} C_l^{MeOH}$$

Da cui si ottiene la frazione in massa di metanolo in fase gassosa, sostituendo nella legge di Henry

$$C_g^{MeOH} = \frac{M^{MeOH} P_v^{MeOH}}{\rho_g RT}$$

Per la  $CO_2$  si ha in fase gas:

$$C_g^{CO_2} = \frac{M^{CO_2} (P - P_v^{MeOH} - P_v^{H_2O}(T))}{\rho_g RT}$$

Mentre in fase liquida si ammette la presenza di un valore di saturazione

$$C_l^{CO_2} = C_{l,sat}^{CO_2}$$

Pertanto se la  $C^{CO_2}$  è minore del valore di saturazione tutta l'anidride carbonica è disciolta nella fase liquida e all'anodo non vi è presenza della fase gassosa.

Da un bilancio di massa si ha

$$s = \frac{\rho_g (C^{CO_2} - C_g^{CO_2})}{\rho_l (C_{l,sat}^{CO_2} - C^{CO_2}) + \rho_g (C^{CO_2} - C_g^{CO_2})} \quad \text{se } C^{CO_2} \geq C_{l,sat}^{CO_2}$$

$$s=1 \quad \text{se } C^{CO_2} < C_{l,sat}^{CO_2}$$

Per il layer diffusivo catodico si assume che l'ossigeno e il diossido di carbonio sono presenti nella sola fase gassosa (si assume l'insolubilità in prima approssimazione dei componenti in questione). Pertanto la sola acqua è presente in entrambe le fasi.

$$C_{g,sat}^{H_2O} = \frac{M^{H_2O} P_v^{H_2O}(T)}{\rho_g RT}$$

e

$$C_{l,sat}^{H_2O} = 1$$

Per l'ossigeno ed il diossido di carbonio si ha:

$$C_{g,sat}^{O_2} = \left[ \frac{\rho_l s}{\rho_g (1-s)} + 1 \right] C^{O_2} \quad C_{l,sat}^{O_2} = 0$$

$$C_{g,sat}^{CO_2} = \left[ \frac{\rho_l s}{\rho_g (1-s)} + 1 \right] C^{CO_2} \quad C_{l,sat}^{CO_2} = 0$$

Da un bilancio di massa si ricava l'espressione di s

$$s = \frac{\rho_g (C^{H_2O} - C_{g,sat}^{H_2O})}{\rho_l (C_{l,sat}^{H_2O} - C^{H_2O}) + \rho_g (C^{H_2O} - C_{g,sat}^{H_2O})}$$

Infine per la membrana si assume la perfetta idratazione

$$s=1 \quad \text{per } H_{cm} \leq y \leq H_{ma}$$

Per l'interfaccia tra i layers diffusivi ed il canale l'idrodinamica bifase è così complessa che è possibile utilizzare per s esclusivamente un approccio di tipo semiempirico. Si parte dall'osservazione che a densità di corrente zero s deve essere uno e che al divergere della stessa s tende a zero. Pertanto si può scrivere una relazione del tipo

$$s|_{y=H_{af}} = \frac{I}{I + aI}$$

Da osservazioni sperimentali si è visto che per densità di corrente pari a  $0.2 \text{ A/cm}^2$  s è pari a 0.9. Pertanto a è assunto pari  $0.556(\text{A/cm}^2)^{-1}$ .

## Canali di flusso

Per i canali di flusso, sulla base di precedenti simulazioni ed osservazioni sperimentali, si osserva un flusso di slag (Fig 2) con piccole interlinee di fase liquida che separano la regione gassosa.

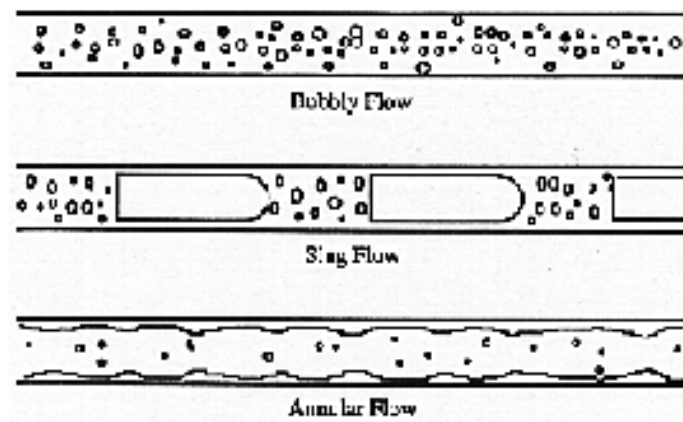


Fig 2

Nella parte centrale è mostrato un tipico flusso di slag in cui si assume un sostanziale alternarsi lungo la direzione del flusso della fase liquida e di quella gassosa occupanti sostanzialmente l'intera sezione del canale .

Si considera pertanto un modello di flusso convettivo monodimensionale nella direzione del flusso, mediando le grandezze in esame lungo la sezione ortogonale ad essa in cui per descrivere l'effetto della contemporanea presenza di gas e liquido nel canale anodico

(dovuto allo sviluppo di CO<sub>2</sub>) si considera un drift-model del tipo descritto nelle reference. Per il canale catodico si assume invece per semplicità trascurabile la piccola frazione di gocce relative alla fase liquida. Esplicitiamo pertanto le equazioni di continuità per il canale anodico:

$$\frac{d}{dy} [\rho_l U_l (1 - \alpha)] = 0$$

$$\frac{d}{dy} [\rho_g U_g \alpha] = 0$$

dove  $\alpha$  è la frazione volumetrica di fase gassosa .

All'interfaccia canali- diffusore si assume per le due equazioni che

$$\rho_l U_l (1 - \alpha) = N_l \text{ e } \rho_g U_g \alpha = N_g.$$

dove  $U_l$  e  $U_g$  sono le velocità delle due fasi mediate lungo la sezione ortogonale ad  $y$ .  $\alpha$  è la frazione di vuoto, e  $N_l$  e  $N_g$  tengono conto degli scambi di massa per unità di tempo e di superficie delle due fasi tra il canale ed i diffusori.

Il modello drift mette in relazione le velocità delle due fasi attraverso la seguente equazione

$$U_g = C_o [\alpha U_g + (1 - \alpha) U_l] + U_{gj}$$

$C_o$  è un parametro di distribuzione e  $U_{gj}$  rappresenta la velocità di drift del flusso e per canali rettangolari sono date dalle seguenti relazioni

$$C_o = 1.35 - 0.35 \sqrt{\frac{\rho_g}{\rho_l}}$$

$$U_{gj} = (0.23 + 0.13 \frac{H_s}{H_w}) \sqrt{\frac{(\rho_l - \rho_g) g_y H_w}{\rho_l}}$$



Come si vede il termine di drift è dovuto a forze di tipo Archimedeo.  $H_s$  e  $H_w$  rappresentano le due dimensioni minore e maggiore della sezione del canale e  $g_y$  è la componente di  $g$  lungo la direzione  $y$ . Diverse osservazioni hanno mostrato che per capillari piccoli (nel caso dei tubi se ad esempio di diametro inferiore a 5.6 mm) si può assumere un modello omogeneo, e così le velocità delle due fasi sono uguali,  $Co$  è pari a 1 e  $U_{gj}$  è zero.

Per il trasporto di specie nel canale anodico si ha la seguente espressione per la fase liquida:

$$\frac{d}{dy} [\rho_l U_l (1 - \alpha) C_l^{c^k}] = 0$$

dove  $C_l^{c^k}$  è la concentrazione della specie k-sima in fase liquida nel canale.

Per la fase gassosa si ha la seguente espressione:

$$\frac{d}{dy} [\rho_g U_g \alpha C_g^{c^k}] = 0$$

Dove  $C_g^{c^k}$  è la concentrazione della specie k-sima in fase gassosa nel canale anodico.

Le condizioni al contorno si esprimono sui flussi con le seguenti espressioni.

$$\begin{aligned} \rho_l U_l (1 - \alpha) C_l^{c^k} &= \rho_l v_l (1 - \alpha) C_l^k \Big|_{y=H_{af}} + h_{ml}^k \rho_l (C_l^{c^k} - C_l^k \Big|_{y=H_{af}}) \\ \rho_g U_g \alpha C_g^{c^k} &= \rho_g v_g (1 - \alpha) C_g^k \Big|_{y=H_{af}} + h_{mg}^k \rho_g (C_g^{c^k} - C_g^k \Big|_{y=H_{af}}) \end{aligned}$$

Le condizioni al contorno esprimono lo scambio di materia per la specie k-sima in fase gassosa e liquida derivante da un termine convettivo ed uno diffusivo. I termini  $h_{ml}^k$  e  $h_{mg}^k$  sono i coefficienti di scambio di materia. La loro determinazione è molto complessa e non esistono pertanto ancora formulazioni specifiche per il caso in questione. In prima approssimazione sono state utilizzate le espressioni determinate da Andersson per flussi di Taylor in capillari circolari.

$$h_{ml}^k = Sh_l \frac{(1-\alpha)D_{l,eff}^k}{H_{cA}}$$

$$h_{mg}^k = Sh_g \frac{(1-\alpha)D_{g,eff}^k}{H_{cA}}$$

dove  $H_{cA}$  rappresenta l'altezza del canale, e  $Sh$  rappresenta il numero di Sherwood. In prima approssimazione si può assumere la condizione di flusso perfettamente sviluppato nel canale con  $Sh_g=Sh_l=2.693$ .

Le espressioni per le diffusività effettive all'interno del canale sono invece :

$$D_{l,eff}^k = \frac{(1-\alpha)D_l^k}{\tau_l} \quad \text{e} \quad D_{g,eff}^k = \frac{(1-\alpha)D_g^k}{\tau_g}$$

dove  $\tau_l$  e  $\tau_g$  rappresentano la tortuosità per il trasferimento delle specie in fase liquida e gassosa.

Come detto in precedenza per il canale catodico si trascura la fase liquida pertanto per il trasporto di massa si utilizzerà l'equazione :

$$\frac{d}{dy} [\rho_g U_g] = 0$$

con la condizione al contorno  $\rho_g U_g = N_g^*$

$N_g^*$  la massa per unità di tempo e di superficie scambiata all'interfaccia canale catodico-diffusore.

Per il trasporto di specie si ottiene:

$$\frac{d}{dy} [\rho_g U_g C_g^{cat,k}] = 0$$

dove  $C_g^{cat,k}$  è la concentrazione della specie k-sima in fase gassosa nel canale catodico.

Ovviamente la condizione al contorno all'interfaccia canale catodico e layer diffusivi si scrive:

$$\rho_g U_g C_g^{cat^k} = \rho_g v_g C_g^k \Big|_{y=H_{cd}} + h_{mg}^k \rho_g (C_g^{cat^k} - C_g^k \Big|_{y=H_{cd}})$$

## Condizioni al contorno

All'ingresso dei canali sono imposte la velocità e le concentrazioni. Esplicitando ciò si ha, per il catodo :

$$U_g \Big|_{y=0} = U_{in,C}$$

$$C_g^{cat^k} \Big|_{y=0} = C_{g,in,C}^{cat^k}$$

Analogamente all'anodo si assegnano le condizioni di velocità e di concentrazione per il liquido di alimentazione (si consideri che la velocità della fase gassosa è legata a quella della fase liquida dal modello di drift e che le concentrazioni della fase gassosa sono legate a quelle della fase liquida da condizioni di equilibrio termodinamico). Esplicitando in tal caso le equazioni si ha :

$$U_l \Big|_{y=H_{ff}} = U_{in,A}$$

$$C_l^{c^k} \Big|_{y=H_{ff}} = C_{l,in,A}^{c^k}$$

Su tutte le altre superfici, del subdominio poroso, dove il modello è 2D, nessun flusso convettivo e diffusivo è applicato. Lungo tale superficie si ha la seguente condizione:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial C^k}{\partial x} = 0$$

## La cinetica elettrochimica

Dall'osservazione sperimentale di Ren, si è visto che la cinetica di ossidazione del metanolo è di ordine zero quando la concentrazione del metanolo è maggiore di 0.1. Pertanto si ha :

$$I = I_o^{MeOH} \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_a\right)$$
$$I_o^{MeOH} = I_{o,ref}^{MeOH} \left(\frac{c_l^{MeOH}}{c_{l,threshold}^{MeOH}}\right)^n$$

dove  $n=0$  se  $c_l^{MeOH} \geq c_{l,threshold}^{MeOH}$  e  $n=1$  se  $c_l^{MeOH} < c_{l,threshold}^{MeOH}$

Per la cinetica di reazione dell'ossigeno si assume una cinetica del primo ordine e si può scrivere:

$$I + I_p = I_{o,ref}^{O_2} \frac{(1-s)\rho_g C_g^{O_2} \big|_{y=H_{cm}}}{\rho_{g,ref} C_{g,ref}^{O_2}} \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_c\right)$$

il termine  $I_p$  tiene conto come si è visto del consumo parassita di ossigeno dovuto al metanolo che permea attraverso la membrana. Mentre il termine  $(1-s)$  tiene conto in maniera semplificata dell'effetto di flooding dell'elettrodo dovuto al liquido.

## La caratteristica della cella

La determinazione della curva caratteristica V-I della cella è data dalla seguente espressione:

$$V = U_o^{O_2} - U_o^{MeOH} - \eta_a + \eta_c - I \frac{H_{mS}}{k} - IR_{contact}$$

la conducibilità protonica  $k$  è assunta costante vista la perfetta umidificazione. Gli ultimi due termini tengono conto delle cadute resistive nella membrana e quella derivante dagli elettrodi.  $U_o^{O_2} - U_o^{MeOH}$  rappresenta la caduta di potenziale termodinamica, mentre  $\eta_a$  e  $\eta_c$  rappresentano le cadute di tensione dovute alla polarizzazione. Si noti come nel calcolo di tali termini entri esplicitamente il termine  $I_p$ . Pertanto tali termini tengono in conto anche le cadute di attivazione derivante dal crossover di metanolo. Tale contributo è presente a  $I=0$ , tuttavia poiché il crossover del metanolo è dipendente dalle  $I$  per effetto dell' electro-osmotic drag e dei profili di concentrazione, che sono essi stessi funzione di  $I$ , tale termine non è puramente additivo.

## Riferimenti bibliografici

- [1] Z.H. Wang, Journal of The Electrochemical Society 150 (4), A508-A519 (2003)

## Appendice III

### Trasporto multifase multicomponente in mezzi porosi capillari [1]

Bilancio di massa per la singola fase  $k$

$$\varepsilon \frac{\partial(\rho_k s_k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_k \mathbf{u}_k) = \overline{m}_k \quad (1)$$

Si ottiene da un semplice bilancio scalando il volume con la porosità  $\varepsilon$  e con  $s_k$  (frazione di volume libero occupato dalla fase  $k$ ).  $\overline{m}_k$  rappresenta l'eventuale flusso di massa di scambio tra la fase  $k$  con altre fasi, se il sistema è chiuso la somma su tutte le fasi  $k$  di tali flussi è nulla.

$$\sum_k \overline{m}_k = 0 \quad (2)$$

Il termine di flusso non è stato scalato dello stesso fattore, questo implica che  $\mathbf{u}_k$  rappresenta la velocità superficiale (o Darciana) che in termini di flusso elementare per una superficie  $ds$  è data dalla portata elementare, diviso l'intera superficie, come se l'intera superficie fosse disponibile al fluido costituito dalla sola fase  $k$ . In altri termini tale velocità sottostima la velocità intrinseca della fase  $k$  di un fattore moltiplicativo che tiene conto della porosità e della presenza di altre fasi. (In prima approssimazione da considerazioni statistiche esprimibile come prodotto di  $\varepsilon$  e  $s_k$ . Tali grandezze possono essere variabili nello spazio e per il secondo termine anche tipicamente del tempo). Si noti che tutti questi bilanci sono scritti assumendo che i volumi differenziali siano comunque sufficientemente grandi da riprodurre al loro interno l'eterogeneità del sistema macroscopico. In tal senso i valori puntuali di  $\varepsilon$  e  $s_k$  sono da intendersi come mediati localmente su intorni del punto considerato, che devono pertanto essere sufficientemente

grandi da risultare statisticamente validi pur risultando differenziali per le dimensioni del sistema macroscopico.

Bilancio della quantità di moto per la fase k nella forma della legge di Darcy generalizzata:

$$\mathbf{u}_k = -K \frac{k_{rk}}{\mu_k} (\nabla p_k - \rho_k \mathbf{g}) \quad (3)$$

$K$  è la permeabilità assoluta del mezzo poroso,  $k_{rk}$  è la permeabilità relativa della fase k ed è funzione di  $s_k$  soltanto. Nella (3) rappresenta la densità della fase k e non la densità cinetica del modello di trasporto al metanolo.

La differenza di pressione fra due fasi adiacenti k e j è chiamata la pressione di capillare  $p_{ckj}$

$$p_{ckj} = p_k - p_j \quad (4)$$

$$p_{ckj} = f(\varepsilon, \sigma_{kj}, s_i) \quad (5)$$

dove  $\sigma_{kj}$  è la tensione interfacciale tra le fasi k e j.

Conservazione della massa della specie  $\alpha$  nella fase k

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho_k s_k C_k^\alpha) + \nabla \cdot (\rho_k \mathbf{u}_k C_k^\alpha) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_k^\alpha + -\nabla \cdot \bar{\mathbf{j}}_k^\alpha \quad (6)$$

$C_k^\alpha$  è la concentrazione della specie  $\alpha$  nella fase k, l'equazione rappresenta il classico bilancio, con il termine convettivo e il termine di flusso diffusivo  $\mathbf{j}_k^\alpha$  all'interno della fase k, inoltre è presente un termine  $\bar{\mathbf{j}}_k^\alpha$  che tiene in conto del flusso di scambio della specie  $\alpha$  con altre fasi causato ad esempio dal non equilibrio chimico tra le fasi e/o da cambiamenti di fase all'interfaccia tra la fase k e le altre per cui cambia la condizione di equilibrio chimico stesso. Si ha che

$$\mathbf{j}_k^\alpha = -\varepsilon \rho_k D_k^\alpha \nabla C_k^\alpha \quad (7)$$

e si ha

$$\sum_k \overline{j_k^a} = 0 \quad (8)$$

In ipotesi che non ci sia generazione della specie  $\alpha$ .

Bilancio di energia nella fase k

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon \rho_k s_k h_k) + \nabla \cdot (\rho_k u_k h_k) = \nabla \cdot (s_k k_k \nabla T) + \overline{q_k} \quad (9)$$

Dove si è assunta la condizione di equilibrio termico per tutte le fasi ( $T_k=T$  per tutte le fasi k) e  $K_k$  rappresenta l'effettiva conduttività termica della fase k e  $\overline{q_k}$  rappresenta la potenza termica per unità di volume che la fase k scambia con le altre. Si ha che

$$\sum_k \overline{q_k} = q \quad (10)$$

dove  $q$  è la potenza termica volumetrica scambiata dal sistema con l'esterno.

L'entalpia della fase  $h_k$  è data dalla (11)

$$h_k = \int_0^T c_k dT + h_k^0 \quad (11)$$

dove  $c_k$  è l'effettivo calore specifico della fase k.

Il sistema di bilancio e equazioni costitutive qui proposto rappresenta un set completo di equazioni nelle incognite scalari  $p_k$ ,  $s_k$ ,  $C_k^a$ ,  $T$  e nell'incognita vettoriale  $u_k$

Una miscela multifase è vista come un fluido costituito di costituenti diffondenti che sono le singole fasi.

Di conseguenza la densità del sistema e la velocità d'insieme sono date dalla (12) e (13):

$$\rho = \sum_k \rho_k s_k \quad (12)$$



$$\rho u = \sum_k \rho_k u_k \quad (13)$$

La viscosità cinematica del sistema è data dalla (14) tale definizione è molto comoda per la formulazione della (24) e della (25).

$$v = \left( \sum_k \frac{k_{rk}}{v_k} \right)^{-1} \quad (14)$$

e la mobilità di ciascuna fase è definita dalla ( 15 ), questa definizione come si vedrà in seguito assume un valido significato fisico.

$$\lambda_k = \frac{k_{rk}}{v_k} v ; \sum_k \lambda_k = 1 \quad (15)$$

La determinazione della pressione del sistema è più complessa perchè dipende dalle differenze di pressione tra le fasi indotte dalle forze di capillarità. Verrà mostrato in seguito che è conveniente definire la pressione del sistema attraverso l'equazione ( 16 ), in cui la pressione di capillarità fra ciascuna coppia di fasi k-j definita nella ( 5 ) è funzione della saturazione di fase  $s_k$  e della tensione interfacciale  $\sigma_{kj}$  che è a sua volta funzione della concentrazione media delle specie nel sistema (definita dall'equazione(35)) e della temperatura univoca del sistema. In tal modo dalla ( 5 ) si ottiene la ( 17 ).

$$\nabla p = \sum_j \lambda_j \nabla p_j = \nabla p_k + \sum_j \lambda_j \nabla p_{cjk} \quad (16)$$

$$\nabla p_{cjk} = \sum_i \frac{\partial p_{cjk}}{\partial s_i} \nabla s_i + \frac{\partial p_{cjk}}{\partial \sigma_{jk}} \left[ \sum_\alpha \frac{\partial \sigma_{jk}}{\partial C^\alpha} \nabla C^\alpha + \frac{\partial \sigma_{jk}}{\partial T} \nabla T \right] \quad (17)$$

Sostituendo la ( 17 ) nella ( 16 ) si ottiene la ( 18 ):

$$\nabla p = \nabla p_k + \sum_i C_{a_{ik}} \nabla s_i + \sum_\alpha C_{s_{\alpha k}} \nabla C^\alpha + C_{t_k} \nabla T \quad (18)$$

con:

$$C_{a_{ik}} = \sum_j \lambda_j \frac{\partial p_{cjk}}{\partial s_i} \quad (19)$$

$$C_{s_{\alpha k}} = \sum_j \lambda_j \frac{\partial p_{cjk}}{\partial s_{jk}} \frac{\partial \sigma_{jk}}{\partial C^\alpha} \quad (20)$$

$$C_{t_k} = \sum_j \lambda_j \frac{\partial p_{cjk}}{\partial s_{jk}} \frac{\partial \sigma_{jk}}{\partial T} \quad (21)$$

i termini  $C_{a_{ik}}$ ,  $C_{s_{\alpha k}}$  e  $C_{t_k}$  sono i fattori di capillarità, di solutal capillary e termocapillarità. Integrando la (18) si ottiene un'equazione esplicita per la pressione nel sistema. Ovviamente quando le forze di capillarità sono trascurabili, gli ultimi tre termini della (22) sono trascurabili e tutte le fasi hanno la stessa pressione  $p = p_k$ . Inoltre se  $s_k$  tende a 1, i tre termini delle equazioni (19), (20) e (21) tendono a zero in quanto  $\lambda_j = 0$  per  $j \neq k$  e di nuovo  $p = p_k$  il che è ovvio in quanto si è in presenza di una sola fase. Queste osservazioni mostrano che la definizione di  $p$  derivante dalla (16) e quindi dalla (22) è consistente con una teoria delle miscele. Vedremo in seguito che questa definizione semplifica l'equazione di conservazione del momento per l'intero sistema.

$$p = p_k + \sum_i \int_0^{s_i} C_{a_{ik}} ds_i + \sum_\alpha \int_0^{C^\alpha} C_{s_{\alpha k}} dC^\alpha + \int_0^T C_{t_k} dT \quad (22)$$

La conservazione della massa per il sistema complessivo è dato dalla (23) ottenuta dalla (1) sommando su tutte le fasi  $k$  e considerando la (2).

$$\varepsilon \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (23)$$

Per ottenere l'equazione del momento si tratta di sommare l'equazione del momento per ogni fase  $k$ . Per fare questo conviene riscrivere l'equazione (3) utilizzando la (15) ottenendo l'equazione (24). Sommando poi su  $k$  e considerando la (13) e la (16) per la pressione si ottiene l'equazione (25 per la pressione)

$$\rho_k u_k = -\varepsilon \frac{K k_{rk}}{v_k} (\nabla p_k - \rho_k g) = -\frac{K}{v} (\lambda_k \nabla p_k - \lambda_k \rho_k g) \quad (24)$$

$$\rho u = -\frac{K}{v} (\nabla p - \gamma_p \rho g) \quad (25)$$

Dal confronto tra la (25) e la (3) è possibile comprendere il significato fisico della (15) in cui è definita la mobilità della fase  $k$ . Infatti la mobilità è intrinsecamente annidata nel coefficiente di proporzionalità che lega la forza spingente, (termine in parentesi a secondo membro della (3) e della (25) ) alla velocità (tale scelta rende oggettivo il confronto tra le velocità). Facendo il rapporto tra i suddetti coefficienti si ottiene

$$K \frac{k_{rk}}{\mu_k} / \frac{K}{v\rho} = \frac{v\rho k_{rk}}{v_k \rho_k} = \frac{\lambda_k \rho}{\rho_k}. \text{ Si ottiene pertanto una misura della mobilità relativa tra la fase}$$

$k$  e il sistema totale pesato. Per ottenere una misura maggiormente oggettiva della mobilità

si deve eliminare la dipendenza dal termine  $\frac{\rho}{\rho_k}$  in quanto è ovvio che minore è la densità

della fase  $k$  rispetto a quella del sistema è maggiore e la sua mobilità. Questa dipendenza può essere facilmente eliminata considerando che è puramente moltiplicativa ottenendo pertanto la giustificazione del significato fisico dell'equazione (15).

$$\gamma_p = \frac{\sum_k \rho_k \lambda_k}{\sum_k \rho_k s_k} \quad (26)$$

Il termine  $\gamma_p$  definito dalla (26) è il fattore di correzione della densità. Tale fattore dipende solo da  $s_k$  e pertanto dall'intero sistema multifase. Tale termine nelle forze di

galleggiamento tiene conto della mobilità relativa tra le fasi ed è uno nel caso tipico di miscela monofase.

L'equazione (25) è formalmente analoga al termine convettivo, non derivante dal campo, della [2] presente nel modello di una cella al metanolo diretto  $u = -\frac{K}{\mu}(\nabla p + \rho_k g)$  in cui però con  $\rho_k$  si è indicata la densità cinetica e non la densità  $\rho_k$  della fase k in quanto in tale formulazione non compare l'indice k. Ovviamente l'uguaglianza si ottiene in quanto la densità cinetica è uguale al rapporto tra la viscosità e la densità ( $\frac{\mu}{\rho}$ ).

La (27) e l'equazione equivalente (28) definiscono il flusso di massa rispetto al moto convettivo di insieme. Sostituendo la (24) e la (25) si ottiene la (29).

$$j_k = \rho_k u_k - \lambda_k \rho u \quad ; \quad \sum_k j_k = 0 \quad (27)$$

$$\rho_k u_k = j_k + \lambda_k \rho u \quad (28)$$

$$j_k = K \frac{\lambda_k}{v} (\nabla p - \nabla p_k) + K \frac{\lambda_k}{v} (\rho_k - \gamma_p \rho) g \quad (29)$$

$$\rho_k - \gamma_p \rho = \sum_i \lambda_i (\rho_k - \rho_i) \quad (30)$$

considerando l'identità (30) e la (18) si ottiene l'equazione (31).

$$j_k = \sum_i \left[ -\rho_k D_{cik} \nabla s_i + \frac{\lambda_k \lambda_i K (\rho_k - \rho_i)}{v} g \right] + \sum_\alpha \left[ -\rho_k D_{sak} \nabla C^\alpha \right] + (-\rho_k D_{tk}) \nabla T \quad (31)$$

I termini  $D_{cjk}$ ,  $D_{sak}$ ,  $D_{tk}$  sono detti rispettivamente diffusività capillare, diffusività solutale-capillare e diffusività termocapillare (32) (33) (34). Come si vede il flusso diffusivo della fase k dipende dal gradiente di saturazione (una sorta di concentrazione della fase k), dal termine archimedeo legato alla differenza di densità tra la fase k e le altre fasi e alla mobilità relativa tra le fasi, e dai gradienti di concentrazioni dei componenti attraverso il

loro effetto sulla tensione interfacciale. Infine dipende dal gradiente di temperatura sempre per il suo effetto sulla tensione interfacciale.

$$D_{cjk} = \frac{K}{\rho_k v} \lambda_k \sum_j \lambda_j \left[ -\frac{\partial p_{cjk}}{\partial s_i} \right] \quad (32)$$

$$D_{sak} = \frac{K}{\rho_k v} \lambda_k \sum_j \lambda_j \left[ -\frac{\partial p_{cjk}}{\partial \sigma_{jk}} \frac{\partial \sigma_{jk}}{\partial C^a} \right] \quad (33)$$

$$D_{tk} = \frac{K}{\rho_k v} \lambda_k \sum_j \lambda_j \left[ -\frac{\partial p_{cjk}}{\partial \sigma_{jk}} \frac{\partial \sigma_{jk}}{\partial T} \right] \quad (34)$$

La concentrazione della specie  $\alpha$ , intesa come frazione massica rispetto al sistema complessivo  $C^a$  si ottiene dalla (35), ricordando che  $C_k^a$  è una frazione massica rispetto alla massa della fase  $k$  e  $\rho_k$  è la densità della sola fase  $k$ . Se sviluppiamo il primo e secondo membro otteniamo che entrambi esprimono la concentrazione molare della specie  $\alpha$  nell'intero sistema. Per ottenere l'equazione di trasporto complessiva per la specie  $\alpha$  si può sommare la (6) su tutte le fasi  $k$  ottenendo la (36) considerando l'equazione (8).

$$\rho C^a = \sum_k \rho_k s_k C_k^a \quad (35)$$

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \sum_k \rho_k s_k C_k^a \right\} + \nabla \cdot \{ \rho_k u_k C_k^a \} = -\nabla \cdot \left\{ \sum_k j_k^a \right\} \quad (36)$$

Utilizzando l'equazione (28) per decomporre la velocità in termine diffusivo e termine convettivo e la (35) per il primo membro della (36) la (36) può essere riscritta ottenendo la (37).  $j_k^a$  è dato dall'equazione (7). L'equazione (37) può essere riscritta in una forma simile al trasporto di massa multispecie in sistemi monofase ottenendo l'equazione (39). Nel fare questo si deve introdurre un fattore di correzione noto come “advection factor” definito dalla (38) ed osservare che il coefficiente di diffusione per l'intero sistema che

compare nell'equazione (39) è definito dall'equazione (40). Il termine nella divergenza del primo membro della (39) esprime il termine di flusso convettivo corretto per la concentrazione totale della specie diffondente del fattore di advection che considera la diversa mobilità delle fasi. I termini a secondo membro esprimono intuitivamente il flusso diffusivo legato al gradiente complessivo, un termine diffusivo intrafase legato al gradiente di concentrazione all'interno della fase, un termine diffusivo intrafase legato al gradiente di concentrazione complessivo. L'ultimo termine a secondo membro compare con il segno meno e può essere visto a primo membro sommato al termine convettivo come il termine che definisce la derivata sostanziale sommato al termine di accumulo.

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} (\rho C^a) + \nabla \cdot \left[ \left( \sum_k \lambda_k C_k^a \right) \rho u \right] = -\nabla \cdot \left\{ \sum_k C_k^a j_k \right\} - \nabla \cdot \left\{ \sum_k j_k^a \right\} \quad (37)$$

$$\gamma_a = \frac{\rho \sum_k \lambda_k C_k^a}{\sum_k \rho_k s_k C_k^a} \quad (38)$$

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} (\rho C^a) + \nabla \cdot (\gamma_a \rho u C^a) = \nabla \cdot [\varepsilon \rho D \nabla C^a] + \nabla \cdot \left\{ \varepsilon \sum_k \left[ \rho_k s_k D_k^a (\nabla C_k^a - \nabla C^a) \right] \right\} - \nabla \cdot \left( \sum_k C_k^a j_k \right) \quad (39)$$

$$\rho D = \sum_k \rho_k s_k D_k^a \quad (40)$$

Sommando la (9) su tutte le fasi e considerando la (10) si ottiene la (41) che esplicita l'equazione di conservazione dell'energia per il sistema multifase complessivo.

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ (1 - \varepsilon) \rho_s h_s + \varepsilon \sum_k \rho_k s_k h_k \right] + \nabla \cdot \left( \sum_k \rho_k u_k h_k \right) = \nabla \cdot (k_{\text{eff}} \nabla T) + \dot{q} \quad (41)$$

$k_{\text{eff}}$  è la conducibilità termica effettiva del sistema multifase combinato con la matrice solida piuttosto che la semplice somma  $\sum_k s_k k_k$ .

Il termine di calore sensibile convettivo può essere suddiviso in un termine di moto d'insieme e in uno puramente diffusivo:

$$\sum_k \rho_k u_k h_k = \rho u \sum_k \lambda_k h_k + \sum_k h_k j_k \quad (42)$$

Definendo l'entalpia del sistema con l'equazione (43) ed il termine correttivo di “energy advection” con l'equazione (44) si ottiene una formulazione equivalente dell'equazione (41) esplicitata dall'equazione (45).

$$\rho h = \sum_k \rho_k s_k h_k \quad (43)$$

$$\gamma_h = \frac{\rho \sum_k \lambda_k h_k}{\sum_k \rho_k s_k h_k} \quad (44)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1-\varepsilon) \rho_s h_s + \varepsilon \rho h] + \nabla \cdot (\gamma_h \rho u h) = \nabla \cdot (k_{\text{eff}} \nabla T) + \nabla \cdot \left[ \sum_k (h_k j_k) \right] + \dot{q} \quad (45)$$

Possiamo eliminare la temperatura come variabile esplicita considerando la definizione di entalpia specifica (46) e sostituendola nell'equazione (45) ottenendo così la formulazione definitiva (47).

$$\nabla T = \frac{1}{c_j} \nabla h_j = \frac{1}{c_j} \nabla h + \frac{1}{c_j} \nabla (h_j - h) \quad (46)$$

Nella (46)  $j$  denota una fase arbitraria (la temperatura è supposta un'unica variabile per tutte le fasi) e  $c_j$  il calore specifico

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1-\varepsilon) \rho_s h_s + \varepsilon \rho h] + \nabla \cdot (\gamma_h \rho u h) = \nabla \cdot \left( \frac{k_{\text{eff}}}{c_j} \nabla h \right) + \nabla \cdot \left[ \frac{k_{\text{eff}}}{c_j} \nabla (h_j - h) \right] + \nabla \cdot \left[ \sum_k (h_k j_k) \right] + \dot{q} \quad (47)$$

Si osservi che nell'analisi di sistemi di questo tipo si assume una condizione di equilibrio chimico per le interfacce tra le fasi nel senso che quando due fasi sono a contatto raggiungono istantaneamente l'equilibrio termodinamico (tale ipotesi non esclude in generale la possibilità di ridistribuzione delle specie tra le fasi con condizioni di non-equilibrio su scala macroscopica per effetto della diversa diffusività nelle fasi e della diversa mobilità delle stesse). La concentrazione di massa in una fase gassosa è legata a  $T$  e  $p$  dalla (48) e la concentrazione nelle fasi adiacenti può essere ottenuta dalla (49) dove i classici coefficienti di ripartizione che legano le concentrazioni di equilibrio nella (49) sono funzione della composizione della fase esterna e della pressione e della pressione e temperatura.

$$C_g^a = C_g^a(T, p) \quad (48)$$

$$C_k^a = K_{kg}^a C_g^a \quad (49)$$

## Riferimenti bibliografici

- [1] C.Wang , Int.J.Heat Transfer **39**, 3607-3618 (1996)



## Appendice IV

### Teoria elastica per la stabilità di cluster ionici in membrane di Nafion

Si assume una morfologia dei cluster sferica come confermato da analisi morfologiche e si intende determinare il corrispondente diametro di equilibrio. Si considera un cluster secco che contiene  $N_p$  siti ionici e che risulta presente in una membrana rigonfia in cui tutti gli altri cluster sono idratati. Si deve determinare la variazione di energia libera associata alla idratazione del cluster.

Il modello qui proposto fu presentato da Gierke e si basa sull'assunzione che l'energia elastica derivante dalla deformazione della matrice per creare il volume necessario al cluster è bilanciata da quella dovuta alle interazioni sulla superficie del cluster e nel suo bulk.[1] Sulla base di questa considerazione si può scrivere la (1) dove  $\Delta F$  rappresenta la variazione di energia libera determinata dal processo di idratazione del cluster.

$$\Delta F = N_p (A_1 + B_2 - B_1) - AG(c)(\pi/6)d_0^3 + N_w (B_3 - A_4) - N_w' (A_2 - A_4) - N_w'' (A_3 - A_4) + AG(c)(\pi/6)d_c^3 [1 - 3(\frac{d_0}{d_c})^2 + 2(\frac{d_0}{d_c})^3]$$

Per determinare la variazione di energia si considerino le Tabelle I e II relative alle interazioni nei cluster preidratazione e postidratazione. Nella tabella I  $B_i$  è l'interazione specifica in modulo e l'interazione specifica dell'acqua è relativa all'esterno della membrana, inoltre i siti acidi in condizioni secche non sono ionici e pertanto danno un'interazione negativa. Nella tabella II  $A_i$  gioca il ruolo di  $B_i$ . Si noti che l'interazione tra i gruppi sulfonici e i gruppi  $CF_2$  è ora diversa perché i gruppi sono ionizzati, inoltre i gruppi ionici sono schermati dall'acqua e non interagiscono più tra essi. La variazione di energia elastica è ottenuta dalla teoria dell'elasticità.

**Table I**  
**Interactions Assumed before Hydration of**  
**Hypothetical Cluster**

type interaction	strength
$\text{SO}_3^-/\text{CF}_2$	$B_1 N_p$
$\text{SO}_3^-/\text{SO}_3^-$	$-B_1 N_p$
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$	$-B_3 N_w$
elastic energy	$A(\pi/6)d_0^3 G(c)$

Tabella I

**Table II**  
**Interactions Assumed after Hydration of**  
**Hypothetical Cluster**

type interaction	strength
$\text{SO}_3^-/\text{CF}_2$	$A_1 N_p$
$\text{H}_2\text{O}$ at surface	$-A_2 N_w'$
$\text{H}_2\text{O}$ in second layer	$-A_3 N_w''$
$\text{H}_2\text{O}$ in bulk	$-A_4 (N_w - N_w' - N_w'')$
elastic energy	$AG(c)(\pi/6)d_c^3 [1 - 3 (d_0/d_c)^2 + 2 (d_0/d_c)^3]$

Tabella II

A è un fattore geometrico dell'ordine dell'unità e pari a  $\frac{2}{3}$  nel caso di una sfera mentre  $d_0$  è il diametro del cluster secco.  $G(c)$  è il modulo elastico a trazione della membrana rigonfia con una concentrazione di acqua  $c$ .  $N_w$  è il numero di molecole di acqua presente nel cluster.  $N_w'$  rappresenta il numero di molecole di acqua presenti nel primo shell del cluster e  $N_w''$  è il numero di molecole di acqua nel secondo shell. Si veda a tal proposito la figura 1 dove  $\sigma_w$  è il diametro di una molecola di acqua. Le molecole di acqua sulla superficie esterna del cluster interagiscono con la matrice di fluorocarbonio, gli ioni sulfonici e le altre molecole di acqua. Le molecole dello strato immediatamente più interno interagiscono con i gruppi sulfonici e con le altre molecole di acqua. Le altre molecole vedono solo altre molecole di acqua.

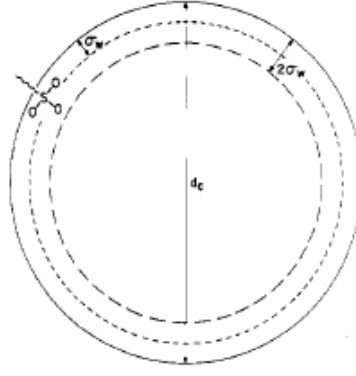


Fig 1

Il diametro di equilibrio  $d_c$  si ottiene legando  $N_w$ ,  $N_w'$  e  $N_w''$  al diametro e minimizzando il  $\Delta F$  rispetto ad esso. (E quindi F stessa assumendo lo stato secco come riferimento). Se assumiamo che  $V_p$  sia il volume di un sito ionico e  $V_w$  il volume di una molecola di acqua si ottiene il volume del cluster  $(\pi/6)d_c^3 = N_p V_p + N_w V_w$  che relaziona  $N_w$  al diametro. Il primo shell di spessore  $\sigma_w$  ha un volume pari

$(\pi/6)d_c^3 - (\pi/6)(d_c - 2\sigma_w)^3 = N_w' V_w + N_p V_p'$  dove  $V_p'$  è il volume di un sito ionico che partecipa a tale shell. Si ottiene così la relazione tra  $N_w'$  ed il diametro  $d_c$ .

Il volume del secondo shell è ottenuto in maniera analoga e porta ad una relazione tra  $N_w''$  e  $d_c$

$$(\pi/6)d_c^3 - (\pi/6)(d_c - 4\sigma_w)^3 = N_w'' V_w + N_p (V_p - V_p')$$

Minimizzando rispetto a  $d_c$  si ottiene

$$d_c = \frac{4\sigma_w K_s}{[AG(c)(1 - d_0^2/d_c^2) + K_1]} - 2\sigma_w'$$

Dove

$$K_s = K_2 + K_3 \quad K_1 = (B_3 - A_4)V_w^{-1}$$

$$K_2 = (A_2 - A_4)V_w^{-1} \quad K_3 = (A_3 - A_4)V_w^{-1}$$

$$\sigma_w' = [1 + K_a/2K_s]\sigma_w \quad K_a = K_3 - K_2$$

Si noti che  $d_c$  dipende da  $N_p$  attraverso  $d_0$ .  $K_s$  dipende da termini di superficie e all'aumentare dell'idrofilia ( $A_2$  e  $A_3$ ) aumenta  $d_c$ . Inoltre il diametro aumenta riducendo il modulo elastico e diminuendo  $B_3$  cioè aumentando il potenziale chimico esterno.

Si osservi la figura 2 in cui si ipotizza un collegamento tra due cluster inizialmente di diametro  $d_c$  attraverso la formazione di un canale di diametro  $R$  in cui la distanza centro-centro è  $d$  di modo che il numero totale dei siti non vari e il diametro dei cluster diventi così  $\sigma$ . Con ragionamenti analoghi si ottiene l'espressione finale per  $R$  e per  $\sigma$ . In particolare si ottiene  $R$  dell'ordine di 1.4 nm in accordo con i dati sperimentali e l'energia necessaria per la formazione di detti canali indispensabili per la conduzione è dell'ordine di soli  $11 \text{ J cm}^{-3}$  che è confrontabile con l'energia dovuta alle fluttuazioni termiche a temperatura ambiente pertanto tali canali possono formarsi e distruggersi continuamente.

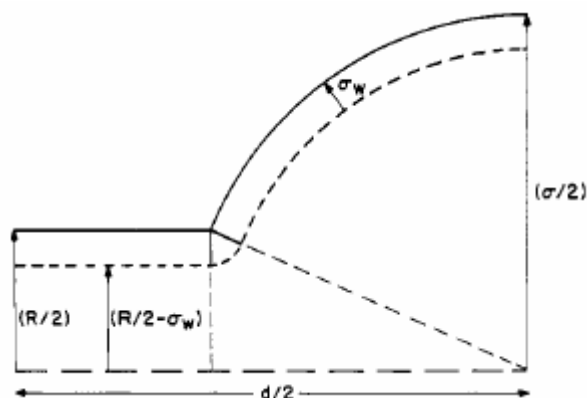


Fig 2

## Riferimenti bibliografici

- [1] T.Gierke and W.Hsu, Macromolecules, 15 101-105 (1982)

## Appendice V

### I coefficienti di diffusione e la teoria del volume libero di Vrentas

Introduciamo l'approccio di Bearman [1] alla mutua diffusione. Dopo che si stabilisce un gradiente di potenziale chimico, in un sistema si determina un regime quasi-stazionario in cui l'opposto del gradiente del potenziale che rappresenta la forza spingente per la diffusione è bilanciato dalla forza di natura frizionale tra il diffondente e le altre specie presenti.

Si ha pertanto considerando per semplicità il caso modimensionale la (1)

$$\frac{d\mu_\alpha}{dx} = - \sum_{\beta=1}^v c_\beta \xi_{\alpha\beta} (v_\alpha - v_\beta) \quad (1)$$

Dove a primo membro abbiamo il gradiente del potenziale chimico (energia libera parziale molare) della specie  $\alpha$ , e il secondo membro esprime l'effetto classico di una forza di tipo frizionale derivante dall'interazione risultante con tutte le specie presenti essendo ciascun contributo di interazione funzione della concentrazione della specie  $\beta$  considerata moltiplicata per la velocità relativa tra  $\alpha$  e  $\beta$  e per il coefficiente di frizione relativo  $\xi_{\alpha\beta}$ .

Dalla termodinamica statistica si può dimostrare che  $\xi_{\alpha\beta}$  è uguale a  $\xi_{\beta\alpha}$ . Per fissare le idee consideriamo per il momento il caso di due specie ed introduciamo una velocità media  $v_0$ , per esempio facciamo riferimento alla velocità media volumetrica data come è noto dalla sommatoria dei prodotti delle frazioni volumetriche per le velocità delle specie presenti. O in termini equivalenti dalla sommatoria dei prodotti delle concentrazioni per i volumi molari per le velocità delle specie presenti. A questo punto definiamo il flusso diffusivo della generica specie  $\alpha$  come il prodotto

$$J_\alpha = c_\alpha (v_\alpha - v_0)$$

Nel caso di due specie possiamo partire dalla (1) sottraendo e sommando  $v_0$  e sostituendo la definizione di potenziale

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(fc)$$

dove  $f$  è il coefficiente di attività.

Se consideriamo infine che la sommatoria dei prodotti dei flussi così definiti per il volume parziale molare è zero, ovvero esplicitamente  $\sum_{i=1}^n \hat{V}_i j_i = 0$  si ottengono le due espressioni per i componenti 1 e 2 considerati

$$j_1 = -D \frac{dc_1}{dx}$$

$$j_2 = -D \frac{dc_2}{dx}$$

Con  $D$  coefficiente di mutua diffusione dato da

$$D = \frac{RT \hat{V}_1}{\epsilon_{12}} \left[ 1 + \frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln c_2} \right] = \frac{RT \hat{V}_2}{\epsilon_{12}} \left[ 1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln c_1} \right] \quad (2)$$

Dove l'uguaglianza dei  $D$  segue dall'equazione di Gibbs-Duhem e dalla relazione tra i flussi. Il coefficiente di diffusione così introdotto coincide con quello di Fick in ipotesi di considerare  $c$  totale costante si ricordi infatti che la legge semiempirica di Fick prevede il gradiente della frazione molare.

$$j_1 = -c_{tot} D \frac{dx_1}{dx}$$

il coefficiente così introdotto fa riferimento esplicito alla presenza di un gradiente di concentrazione per le specie diffondenti. (ambiente non uniforme). Consideriamo ora la diffusività associata al moto puramente browniano delle particelle nel sistema, questo tipo di diffusività associato direttamente alla mobilità intrinseca delle particelle consente di introdurre il coefficiente di self-diffusion. Questa diffusione di una specie in una miscela può essere evidenziata seguendo una traccia della stessa teoricamente (e sperimentalmente mediante NMR e tecniche isotopiche) considerando la (1). Seguiamo una traccia della specie 1 e denotiamola con  $1^*$  ed osserviamo che  $c_1$  è praticamente inalterato e che le interazioni tra  $1^*$  e 2 sono analoghe a quelle tra 1 e 2 e che quelle tra  $1^*$  e 1 sono del tipo 1-1. Si ricordi che stiamo considerando il caso di ambiente uniforme isoterma ed isobara in assenza di moti macroscopici ed ovviamente  $1^*$  è presente in tracce che non impartiscono

un moto di bulk ad 1 e 2. (stiamo infatti analizzando la mobilità su scala non macroscopica del sistema). Pertanto la (1) diviene

$$\frac{d\mu_1^*}{dx} = -(c_1\xi_{11} + c_2\varepsilon_{12})v_1^*$$

Quindi se esplicitiamo flusso come  $c_1^*v_1^*$  ed esplicitiamo il potenziale chimico in cui il coefficiente di attività  $f$  è costante, perché l'ambiente è uniforme otteniamo la (3)

$$\begin{aligned} j_1^* &= -D_1 \frac{dc_1^*}{dx} \\ D_1 &= RT / \varepsilon_1 \\ \varepsilon_1 &= c_1\varepsilon_{11} + c_2\xi_{12} \end{aligned} \quad (3)$$

Dove  $D_1$  definisce il coefficienti di self-diffusion di 1. Analogamente si procede per 2. Si osservi che nel limite di  $c_1$  che tende a zero ovviamente la mutua diffusione e la self-diffusion diventano lo stesso fenomeno. Infatti 1 diventa  $1^*$  per cui la (2) e la (3) devono essere la stessa equazione. Questo matematicamente avviene se al tendere di  $c_1$  a zero  $\xi_{12}$  è finito o diverge più lentamente di quanto l'altro termine tende a zero. È questo in genere è un andamento dei coefficienti di frizione ragionevole. Si noti che  $D$  e  $D_1$  sono funzione delle concentrazioni non solo esplicitamente ma anche perché lo sono i coefficienti di frizione.

In maniera analoga a quanto fatto per la self-diffusion si può ragionare direttamente sull'intera specie 1. Infatti la velocità relativa tra 1 e 2 è data dall'opposto del gradiente del potenziale di 1 (forza spingente) diviso un coefficiente di frizione che esprime la forza media agente sulle molecole di 1 esprimibile dall'equazione di Einstein come  $RT / D_T$ . (Approccio seguito da Zielinski ed esteso al multispecie come vedremo). Se moltiplichiamo per la concentrazione  $c_1$  e sostituiamo il potenziale in funzione dell'attività  $a_1$  si ottiene

$$J_1 = -\frac{c_1 D_T}{a_1} \frac{\partial a_1}{\partial x} = -S D_T \frac{\partial a_1}{\partial x} = -P \frac{\partial a_1}{\partial x} \quad (4)$$

dove  $P$  rappresenta la permeabilità,  $S$  l'assorbimento e  $D_T$  il coefficiente di diffusività termodinamico.

Se imponiamo l'uguaglianza tra la (2) e la (4) troviamo una relazione generale che lega  $D$  (Diffusività di mutual diffusion) a  $D_T$ . Tale equazione nel caso di  $S$  costante ovvero coefficiente di attività costante si traduce nell'uguaglianza tra  $D$  e  $D_T$ .

Tipicamente  $S$  costante (legge di Henry) si ha nei limiti di  $c_1$  che tende a zero. Pertanto per  $c_1 \rightarrow 0$   $D_1 \rightarrow D \rightarrow D_T$ .

Si è cercato in letteratura di correlare  $D$  (che tipicamente compare nelle equazioni di bilancio) direttamente ed esclusivamente a  $D_1$  e  $D_2$ . In particolare Bearman ha mostrato che per legare in modo univoco tali coefficienti occorre una relazione aggiuntiva infatti imponendo tali relazioni si hanno sei parametri (3  $D$  e 3  $\xi$ ) e 5 equazioni. (quelle cercate, più quelle che legano i  $D$  agli  $\xi$ ). Se si ammette l'ipotesi di soluzione regolare di Hildebrand si ha la relazione cercata per chiudere il problema:  $\xi_{12} = \sqrt{\xi_{11} \cdot \xi_{22}}$

In tal caso si ottiene

$$D = \frac{(D_1 x_2 + D_2 x_1)}{RT} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} \quad (5)$$

ovvero per  $x_1 \rightarrow 0$

$$D = \frac{D_1 (1 - x_1)}{RT} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} \quad (6)$$

La (5) vede comparire entrambi i coefficienti di self-diffusion, ma se la frazione molare  $x_1 \rightarrow 0$  si ottiene la relazione più semplice (6) che è comunque applicabile per range di concentrazione ragionevoli come mostrato per altra via da Vrentas [4] senza fare assunzioni sulla regolarità della soluzione. In realtà questi ha mostrato che esiste sempre una relazione tra  $D$  e  $D_1$  attraverso la relazione che lega  $D$  a  $D_T$ . Ma tale relazione prevede

$$D_T = \frac{D_1}{\left(1 - \frac{D_1}{D_1^*}\right)} \quad \text{con } D_1^* \text{ funzione però di } \varepsilon_{11}. \quad \text{Si può vedere come per comportamenti}$$

ragionevoli del parametro di frizione  $\varepsilon_{11}$  (non divergente al tendere di  $c_1$  a zero) si può identificare  $D_T$  con  $D_1$  per  $x_1$  sufficientemente piccoli. Si ottiene così l'equazione prevista dalla (5) nel limite di  $c_1$  che tende a zero, mostrando la consistenza dell'assunzione di Hildebrand almeno per diffusione di sostanze in condizioni di concentrazione di diffondente non troppo elevate. Fra l'altro tipici valori per cui  $\frac{D_1}{D_1^*}$  è dell'ordine di  $10^{-3}$  in

molti sistemi polimerici con diffondenti di tipo organico sono ottenuti financo a frazioni di massa del diffondente pari a 0.4. E comunque la (6) sembra valere abbastanza bene in generale per frazioni di massa del penetrante dell'ordine di 0.2.

Diamo ora un accenno all'approccio seguito da Duda e Zielinski per trattare il caso multispecie. L'utilizzo della (1) proposta da Bearman in cui compaiono i coefficienti di



frizione funzione di  $c$  per le singole coppie, non si presta ad un facile utilizzo. Pertanto Duda [2] prevede di utilizzare un coefficiente di frizione relativo alla forza media vista dalla singola specie  $i$  scrivendo la forza (1) in questo modo

$$\nabla\mu_1 = -f_i M_i (v_i - v_0) \quad (7)$$

Dove  $M_i$  è il peso molecolare di  $i$  e ovviamente facendo riferimento alla forza media, si considera il moto rispetto ad una velocità media. Nella (7) si adotta la velocità media di massa. A questo punto esplicitando  $\rho_i(v_i - v_0)$  si ottiene dalla (7) l'espressione del flusso di massa  $J_i$  per  $i$ . (dove  $\rho_i$  è la densità di  $i$ ).

Si può riformulare in tutto in termini di flussi rispetto alla velocità media volumetrica per coerenza con l'approccio di Bearman ricordando che introducendo i volumi parziali molari di  $i$  esiste la seguente relazione

$$J_i^{vol} = J_i - \rho_i \sum_{i=1}^n J_i \hat{V}_i$$

Si ricordi sempre che sussistono relazioni tra i flussi per cui solo  $n-1$  sono indipendenti. Si è visto prima quella nel caso di flussi rispetto alla velocità media volumetrica. Per fissare le idee facciamo riferimento al caso di tre componenti. Si scriveranno allora due equazioni per i flussi di 1 e 2. Dalla termodinamica (stiamo considerando diffusione in un sistema isoterma ed isobara) basta fissare  $n-1$  concentrazioni perché sia completamente descritto il sistema. Pertanto nel nostro caso nelle due equazioni scritte per i flussi di 1 e 2 in cui compaiono rispettivamente i gradienti  $\nabla\mu_1$  e  $\nabla\mu_2$  introdotti dalla (7) si tratta di esplicitare il potenziale chimico in funzione delle concentrazioni di 1 e 2. Ed è così che le equazioni divengono accoppiate. Ragionando in termini di densità  $\rho_i$  si ottiene che

$$\begin{aligned} \nabla\mu_1 &= \frac{\partial\mu_1}{\partial\rho_1} \nabla\rho_1 + \frac{\partial\mu_1}{\partial\rho_2} \nabla\rho_2 \\ \nabla\mu_2 &= \frac{\partial\mu_2}{\partial\rho_1} \nabla\rho_1 + \frac{\partial\mu_2}{\partial\rho_2} \nabla\rho_2 \end{aligned}$$

Da cui forzando una relazione del tipo

$$\begin{aligned} J_1^{vol} &= -D_{11} \nabla\rho_1 - D_{12} \nabla\rho_2 \\ J_2^{vol} &= -D_{21} \nabla\rho_1 - D_{22} \nabla\rho_2 \end{aligned}$$

Si ottengono le relazioni cercate che forniscono la matrice delle diffusività. Nelle espressioni così trovate sono però presenti i coefficienti di frizione. Assumendo la relazione di Einstein si riconducono alle self-diffusion più facilmente studiabili sperimentalmente e per cui esistono relazioni teoriche si pensi all'estensione della teoria del volume libero di Vrentas al caso multispecie ad esempio di due solventi in un polimero. In particolare si vede che se entrambe le concentrazioni di solvente sono basse  $D_{12}$  e  $D_{21}$  tendono a zero e  $D_{11} \rightarrow D_1$  e  $D_{22} \rightarrow D_2$  coerentemente con il caso binario. Inoltre se  $\rho_3 \rightarrow 0$  si ottengono le relazioni classiche binarie.

Abbiamo visto le relazioni che legano la mutua diffusione ai coefficienti di self-diffusion (equazioni (5) e (6)) pertanto ora ci interesseremo alla comprensione della dipendenza dei coefficienti di autodiffusione con la concentrazione e la temperatura. A tal proposito facciamo riferimento alla teoria del volume libero proposta da Vrentas per la diffusione di un solvente in un polimero [3]. Tale teoria è stata poi facilmente estesa dallo stesso al caso di più solventi in un polimero ed è alla base dei coefficienti di self-diffusion del trasporto multispecie. L'equazione riportata sotto esprime la self-diffusion in base alla teoria del volume libero per il penetrante non polimerico 1:

$$D_1 = D_{01} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\gamma(\omega_1 V_1^{\wedge*} + \omega_2 \xi V_2^{\wedge*})}{V_{FH}^{\wedge R}}\right) \quad (8)$$

$E$  è l'energia di interazione da vincere per il salto elementare dell'unità che diffonde ed è una funzione debole di  $T$  per  $T$  fino a  $T_g + 100$  dove il fattore limitante, vista la bassa mobilità molecolare del polimero, è la formazione per fluttuazione di densità di un volume in prossimità della molecola di penetrante sufficiente al salto elementare. (per inciso l'energia di attivazione per l'intero processo diffusivo si ottiene da una relazione di tipo Arrhenius su  $D_1$  totale). Il termine in parentesi nel secondo esponenziale esprime il concetto base della teoria del volume libero. Il coefficiente di diffusione è infatti proporzionale alla probabilità per un dato diffondente di trovare un buco di dimensioni almeno pari al volume caratteristico dell'unità elementare dello stesso (si ricordi che nel caso di molecole grandi l'unità elementare coincide con una parte della molecola stessa in grado di compiere un salto diffusivo elementare). Tale probabilità dipende dal rapporto tra

il volume specifico  $\overline{V}_1$  dell'unità diffondente e il  $\overline{V}_{FH}$  volume libero specifico visto dall'unità diffondente in soluzione. Per molecole non molto asimmetriche si ammette che esso è lo stesso dell'unità diffondente di polimero ed è dato pertanto da  $V_{FH}$  totale diviso le moli totali di unità diffondenti del polimero e del solvente. In generale si scriverà

$$V_{FH} = n_1 \overline{V}_{FH1} + n_2 \overline{V}_{FH2} = \overline{V}_{FH1} (n_1 + n_2 \Psi) \quad \text{con} \quad \Psi = \frac{\overline{V}_{FH2}}{\overline{V}_{FH1}} \quad \text{dove i due termini del rapporto}$$

esprimono i volumi liberi hole specifici visti dall'unità diffondente di 1 e 2 rispettivamente. Per molecole di diffondente asimmetriche è in generale associato ad esse un maggior volume specifico in soluzione rispetto all'unità diffondente del polimero [5] e

$$\text{tale rapporto è minore di uno altrimenti è pari ad uno e } \overline{V}_{FH1} = \frac{V_{FH}}{n_1 + n_2}$$

Il fattore  $\gamma$  ( $0.5 < \gamma < 1$ ) tiene conto del fatto che il volume libero di molecole adiacenti è parzialmente condiviso. Passando alle medesime quantità espresse per unità di massa ed introducendo le frazioni massiche  $\omega_i$  si ottiene la (8) dove  $\xi$  è dato dal rapporto tra i volumi specifici molari per le unità diffondenti solvente-polimero moltiplicato per  $\Psi$ . Si noti per inciso che quello che conta è il volume libero specifico rispetto alle moli totali di unità diffondenti pertanto a parità di frazione massica molecole di penetrante più grandi essendo caratterizzate da meno moli vedono un maggiore volume libero specifico e l'effetto di plasticizzazione risulta quindi maggiore.

Per  $D_2$  introducendo il termine energetico nel fattore pre-esponenziale A si ha :

$$D_1 = \frac{A}{M_2} \frac{N}{N^*} \exp \left( \frac{-\gamma(\omega_1 \overset{\wedge}{V}_1 + \omega_2 \xi \overset{\wedge}{V}_2)}{\overset{\wedge}{V}_{FH} \xi} \right)$$

Dove compare il peso molecolare del polimero ed il rapporto  $\frac{N}{N^*}$  tra il numero di segmenti liberamente orientati e quello totale ed è dato dalla teoria di Bueche.

Si tratta pertanto di specificare il volume libero del sistema. Si consideri che il volume libero specifico è la differenza tra il volume specifico occupato ad una data temperatura e quello occupato a 0°K. Quando riscaldiamo un corpo il volume aumenta sia perché aumentano le ampiezze di oscillazione dei legami sia perché si determinano per fluttuazione di densità dei microvuoti. Il primo tipo di volume libero è praticamente uniformemente distribuito nel materiale e la sua energia di distribuzione è troppo alta per cui non partecipa al processo diffusivo ed è chiamato  $V_{FI}$ , free volume interstiziale. Pertanto siamo interessati al solo free volume hole  $V_{FH}$  che infatti è quello che compare

nelle equazioni della diffusione viste sopra. Considerando la definizione di  $V_{FI}$  possiamo scrivere per i volumi specifici

$$\frac{1}{(\hat{V}_{F1} + \hat{V}_0)} \left[ \frac{\partial(\hat{V}_{F1} + \hat{V}_0)}{\partial T} \right]_P = \alpha_c$$

Dove  $\hat{V}_0$  rappresenta il volume specifico a zero Kelvin. Si ammette che il volume libero interstiziale specifico più quello specifico a zero Kelvin del sistema è la somma dei volumi specifici di 1 e 2 pesati per le loro frazioni ad esempio massicce se ci riferiamo al volume libero specifico massico. Ed integrando la relazione precedente si ottiene

$$(\hat{V}_{F1} + \hat{V}_0)_{Mix} = V_{01} \omega_1 \exp \int_0^T \alpha_{c1} dt + V_{02} \omega_2 \exp \int_0^T \alpha_{c2} dt$$

Da cui

$$\hat{V}_{FH} = \hat{V} - (\hat{V}_{F1} + \hat{V}_0)_{Mix}$$

Si ricava il volume specifico ed il coefficiente di dilatazione termico definito direttamente dall'equazione differenziale che lo ha introdotto dalla teoria di Flory. La teoria di Flory è inoltre considerata per la determinazione del potenziale chimico che compare nelle (5) e (6). Questo consente di esplicitare il volume libero in funzione di parametri determinabili da misure indipendenti da quelle di diffusività il che rende la teoria del volume libero proposta da Vrentas totalmente predittiva. Va da se che pertanto la teoria del volume libero vale come quella di Flory per soluzioni polimeriche concentrate in cui entrino in gioco gli entanglements. Inoltre tale teoria vale in ipotesi che il processo diffusivo non avvenga nella stessa scala di tempo del rilassamento del polimero visto che assume implicitamente una situazione di pseudoequilibrio nel trattare i termini di volume specifico e di potenziale chimico. Ciò avviene in primo luogo per il caso in esame classico di polimeri gommosi (o meglio di miscela in cui il polimero è gommoso) per cui è stata presentata inizialmente la teoria. In tal caso il processo di rilassamento avviene su scale di tempo molto minori di quelli diffusivi (diffusione viscosa). (caso fickiano non ideale con diffusività funzione di c). In realtà nel caso di polimero vetroso (o meglio di miscela in cui il polimero è vetroso) si ha che il tempo caratteristico di rilassamento è molto maggiore di quello diffusivo (diffusione elastica) ed ancora una volta possiamo pensare di trattare il sistema in condizioni di pseudoequilibrio. In tal caso va ridefinito il volume libero del sistema. Si

ammette che il volume libero hole del sistema è la media pesata di quello del solvente (indice 1) e del polimero (indice 2) e che nel caso di polimero vetroso l'eccesso di volume del vetroso ottenuto considerando la differenza di coefficiente di espansione volumetrica tra il vetroso ed il gommoso è pari all'eccesso di volume libero hole rispetto a quello estrapolato per il gommoso alla stessa  $T < T_{gm}$ . Si ottiene così :

$$\hat{V}_{FH}^g(T < T_{gm}) = \omega_1 \hat{V}_{FH1}(T) + \omega_2 \hat{V}_{FH2}(T) + \omega_2 \hat{V}_2^0(T_{gm})(\alpha_{2g} - \alpha_{2r})(T - T_{gm})$$

In diversi casi si è visto che per penetranti caratterizzati da un volume libero specifico maggiore del polimero aumentando la concentrazione dello stesso aumenta il coefficiente di diffusione. Tuttavia l'effetto di plasticizzazione che ne deriva, diminuisce la  $T_{gm}$  del sistema e questo secondo effetto riduce l'eccesso di volume libero del polimero. Tipicamente a concentrazioni di penetrante basse prevale il primo effetto, a valori più alti prevale il secondo effetto e si ha un massimo nella curva diffusività contro concentrazione di solvente. Tale effetto può ritrovarsi direttamente sul mutual diffusion misurato che è legato alla self-diffusion dalle equazioni (5) e (6).

Effetti di questo tipo sono riscontrabili per polimeri gommosi solo nel caso di diffusione di gas ad elevatissima pressione che agiscono riducendo il volume specifico del polimero all'equilibrio.

Nel caso di un polimero gommoso è ancora possibile riscontrare andamenti della diffusività con la concentrazione caratterizzati da un massimo per capirlo riscriviamo ora l'equazione che lega la mutua diffusione alla self-diffusion per fissare le idee facciamo riferimento al caso frequente di soluzioni non molto elevate di penetrante.

$$D = \frac{D_1(1-x_1)}{RT} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P}$$

Sostituendo al potenziale chimico il valore previsto dalla Flory-Huggins introducendo il parametro di interazione intrinsecamente positivo  $\chi$  si ottiene che D è il prodotto di  $D_1$  per un fattore decrescente con la concentrazione di penetrante ad esempio passando alle frazioni volumetriche si ha

$$D = D_1(1-\phi_1)^2(1-2\chi\phi_1)$$

In tal caso a basse concentrazioni si ha un aumento di  $D$  dovuto all'aumento di  $D_1$  per effetto dell'aumento di volume libero introdotto dal penetrante, che a concentrazioni più alte viene compensato dal decremento del termine di forza spingente dovuto al potenziale chimico.

In conclusione ricordiamo che Vrentas ha esteso al caso multispecie di più solventi la teoria del volume libero generalizzando la (8). Ad esempio per il caso di due solventi in un polimero per i due solventi si ottengono le due equazioni che possono essere inserite nelle equazioni di Zielinski per il caso multispecie.

$$D_1 = D_{01} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\gamma(\omega_1 V_1^{\wedge*} + \omega_2 \frac{\xi_{13}}{\xi_{23}} V_2^{\wedge*}) + \omega_3 V_3^{\wedge*} \xi_{13}}{V_{FH}^{\wedge g}}\right)$$

$$D_2 = D_{02} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\gamma(\omega_1 \frac{\xi_{23}}{\xi_{13}} V_1^{\wedge*} + \omega_2 V_2^{\wedge*}) + \omega_3 V_3^{\wedge*} \xi_{23}}{V_{FH}^{\wedge g}}\right)$$

## Riferimenti bibliografici

- [1] R.J.Bearman, Journal of Phys Chem, 65, 1961 (1961)
- [2] J.M.Zielinski et al , Fluid Mechanics and Transport Phenomena, vol 45 , No1, January (1999)
- [3] J.S.Vrentas and J.L.Duda, Journal of Polym.Sci, Phys, 15, 403, 417, 441, (1977)
- [4] J.S.Vrentas and J.L.Duda, Journal Appl. Polym. Sci., 21, 1715, (1977)
- [5] J.S.Vrentas et al, Macromolecules, 29, 3272-3276, (1996)